

08,09,12

Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

© Т.А. Помелова, В.В. Баковец, И.В. Корольков, О.В. Антонова, И.П. Долговесова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2014 г.

В окончательной редакции 10 июня 2014 г.)

Золь-гель методом получены образцы фосфора $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ с повышенной эффективностью люминесценции с концентрацией активатора 5–11 at.%. Методами термического анализа, порошковой дифрактометрии, электронной микроскопии, колебательной и рамановской комбинационного рассеяния спектроскопии (КРС), а так же методом диффузного отражения проведена химическая, субструктурная и оптическая характеристика продукта. Изучено влияние размеров частиц и кристаллитов на люминесцентные параметры люминофора. Обнаружена аномально высокая интенсивность субмикронного фосфора $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, содержащего 9–11 at.% активатора Eu^{3+} и показано, что эти эффекты связаны с обогащением поверхности частиц и кристаллитов ионами активатора с понижением локальной симметрии его окружения.

Работа выполнена частично при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 40 (2012).

1. Введение

Неорганические люминофоры являются основными стабильными фосфорами, используемыми в информационных табло, дисплеях, телевизионных экранах и других устройствах [1–5]. Развитие относительно дешевых современных жидкокристаллических и светодиодных экранных систем не исключило потребности в неорганических фосфорах, так как в ряде случаев требуется преобразование спектра подсветки, например, синего и УФ излучения светодиодов [6] для улучшения цветовых характеристик воспроизводимых изображений. Неорганические фосфоры в своей основе предусматривают существование кристаллической матрицы, легированной активаторами, например, элементами ряда редкоземельных металлов (РЗМ) [7–9]. В настоящее время становится актуальной задача создания мини- и микроэкранов для обеспечения визуальной информацией работу оператора в условиях затрудненного обзора в космосе, под водой или в оперативной боевой обстановке. Подобные экраны предполагается располагать на расстояниях порядка 1–2 см от зрачка глаза оператора [10,11]. При этом световую и цветовую эффективность экрана необходимо сохранить на уровне современных макродисплеев. Для решения этих задач, а также для создания high definition телевизионных систем необходимо формировать люминофоры с субмикронным и нанометровым размером частиц. Подобные задачи являются предметом изучения ряда исследовательских групп [12–15], но полученной информации об эффективности субмикронных и нанометровых люминофоров недостаточно для создания соответствующих оптимальных технических систем визуализации. Одной из распространенных кристаллических матриц люминофоров является кубический оксид иттрия, активированный ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и т.д. [7–9,16]. Наиболее

изученным люминофором микронной дисперсности является фосфор $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ красной области излучения, поэтому результаты исследований этого материала можно использовать в качестве базовой информации для анализа характеристик и механизма люминесценции при исследовании влияния размерных эффектов на эффективность излучения субмикронных и нанодисперсных люминофоров, что является целью настоящей работы.

2. Получение образцов

Для получения люминофора $Y_2O_3 : Eu$ был использован золь-гель метод [17,18], позволяющий формировать порошковые материалы различной дисперсности, в том числе и наноструктурированные. В качестве реагентов использовали полученные из оксидов нитраты $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с содержанием основных компонентов не менее 99.9 wt.%. Для получения гидроксидов иттрия готовили 0.2 М раствор нитрата иттрия с соответствующим количеством легирующей добавки нитрата европия из расчета 5, 7, 9 и 11 at.% Eu^{3+} в получаемом оксиде. В качестве осадителя гидроксидов Y и Eu использовали двухкратный избыток 1.44 М раствора NaOH марки „ос.ч“ в бидистиллированной воде. Синтез проводили на установке с распылением исходных реагентов для достижения гомогенности в объеме рабочего раствора. Благодаря распылению, осаждение гидроксида иттрия происходит в субмикронных областях маточного раствора, что приводит к уменьшению размеров образующихся частиц [18]. Полученный осадок гидроксидов отмывали до нейтрального значения pH промывных вод, высушивали на воздухе при 50°C и затем отжигали на воздухе при различных температурах в интервале 200–1300°C в течение 1 h. Атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре

PGS-2 с дугой постоянного тока было установлено, что суммарное содержание примесей металлов (37 элементов) в гидроксиде не превышало $1.5 \cdot 10^{-2}$ wt.%. Концентрация x ионов Eu^{3+} в конечном продукте $Y_{2-x}Eu_xO_3$ соответствовала выбранной концентрации их в исходных растворах ($x = 0.10, 0.14, 0.18$ и 0.22), хотя в ряде случаев наблюдалось уменьшение количества европия по сравнению с заданным на 7–10%.

3. Характеризация субмикронных и нанодисперсных образцов

На рис. 1 представлены результаты термического анализа полученных золь-гель методом образцов $Y(OH)_3 : Eu \cdot nH_2O$ в сочетании с масс-спектрометрией выделяющихся газов. Для изучения стадий разложения гидроксида был использован синхронный термический анализ (STA), включавший в себя одновременное проведение термогравиметрических измерений (TG), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и масс-спектрометрического анализа выделенного газа (EGA-MS), который проводили на приборе STA 449A1 Jupiter® фирмы NETZSCH (скорость нагрева $10^\circ/min$ в токе гелия $30 ml/min$, тигель Al_2O_3), совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403B Aëolos®. Представленные результаты демонстрируют температурные интервалы процессов дегидратации (рис. 1, локальные минимумы 1 и 2) и дегидроксилирования (рис. 1, локальный минимум 3) с выделением CO_2 и H_2O (разложение следовых количеств гидрокарбонатов Y, Eu; окислов азота не обнаружено), а также фазовое превращение $Y(OH)_3 : Eu^{3+}$ в кристаллический $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ (рис. 1, локальный минимум 4), которому соответствует экзоэффект на кривой DSC.

Фазовый состав, а также размер кристаллитов определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый (XRD) анализ образцов проводился на дифракто-

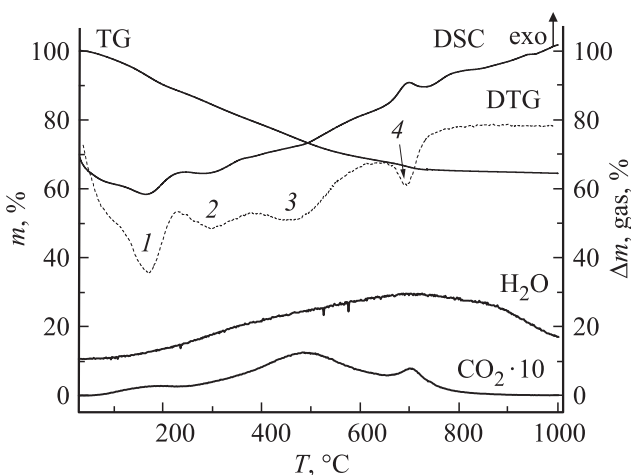


Рис. 1. Термограммы TG, DTG, DSC и масс-спектры газов, образующихся при разложении образцов $Y(OH)_3 : Eu \cdot nH_2O$.

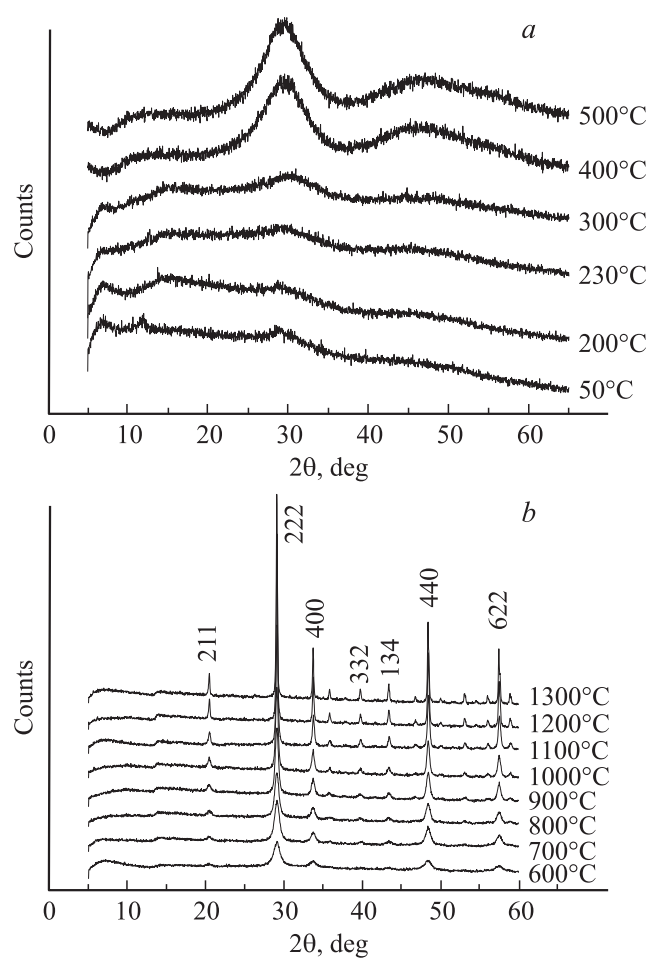


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $Y(OH)_3 \cdot nH_2O$, отожженных в температурной области 50–1300°C.

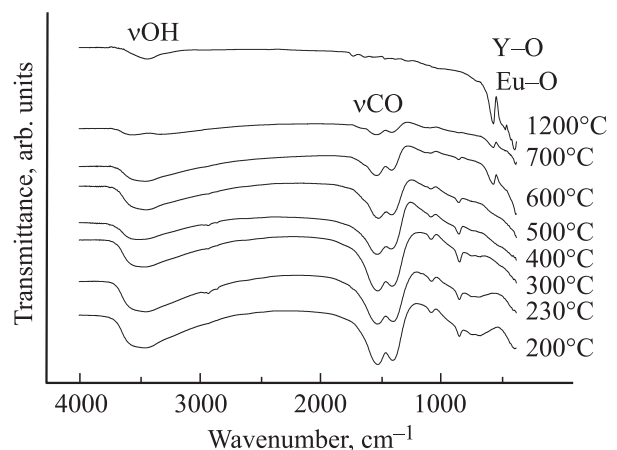


Рис. 3. IR спектры образцов после отжига в интервале температур 200–1200°C.

метре Shimadzu XRD-7000 ($CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5-70^\circ 2\theta$, шаг 0.03° , накопление 2 с). На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов после отжига при различных температурах.

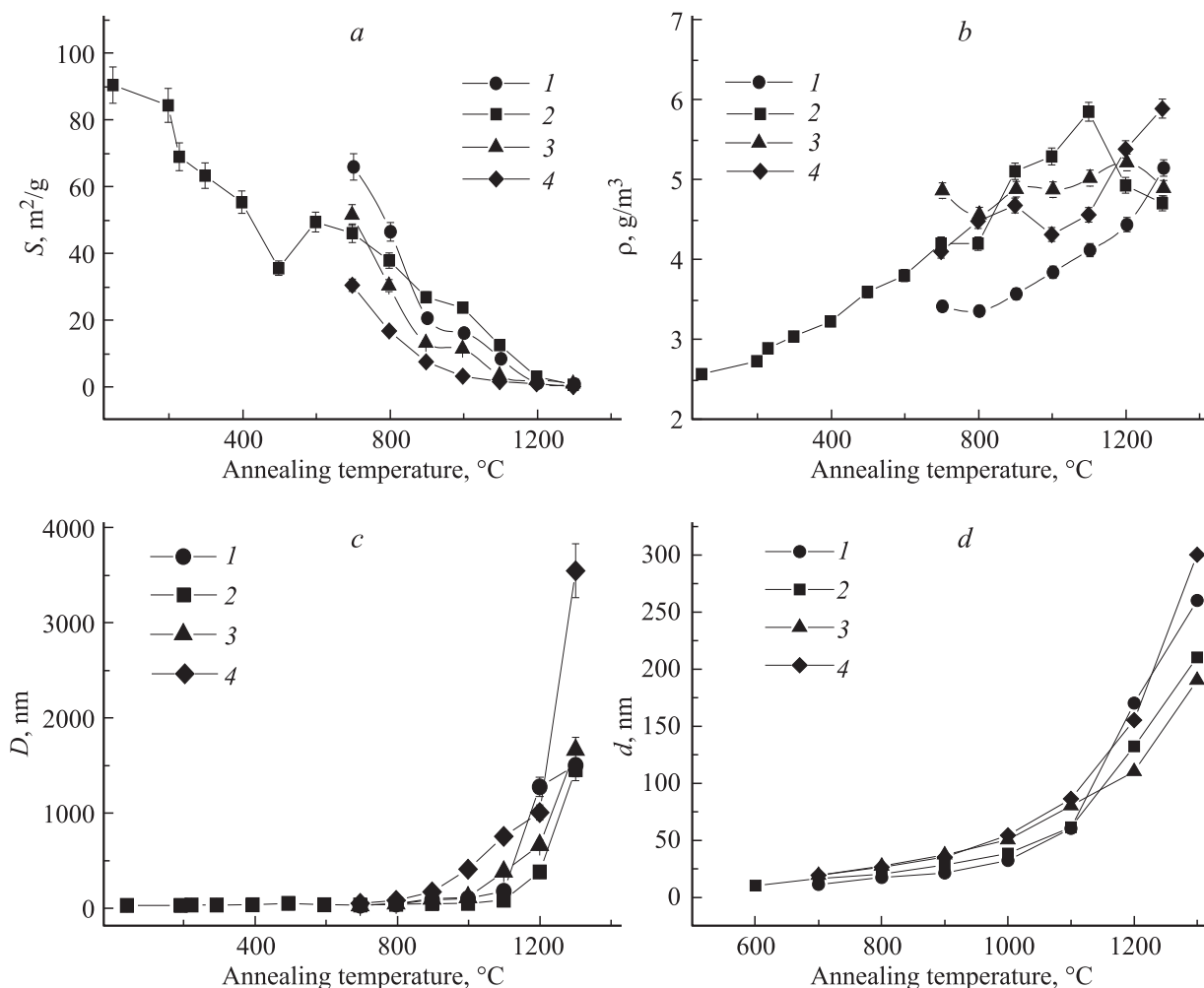


Рис. 4. Зависимости удельной поверхности S (a), пикнометрической плотности ρ (b), размера частиц D (c) и размера кристаллитов d (d) от температуры отжига образцов для концентрации Eu^{3+} : 1 — 5, 2 — 7, 3 — 9, 4 — 11 at.% Eu.

До температуры 700°C образец является аморфным с проявлением размытых рефлексов $\text{Y}(\text{OH})_3$. При 400°C наблюдается переход в наноструктурированный образец с размытым рефлексом (222) Y_2O_3 [19]. Повышенная кристалличность кубического $c\text{-Y}_2\text{O}_3$ с параметром решетки 10.6239 Å проявляется при температурах выше 700°C. Инфракрасная (IR) спектроскопия, проведенная на IR-Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000, показала (рис. 3) наличие полос поглощения связей OH-групп в области 3500 cm^{-1} и CO-групп в области 1500–1700 cm^{-1} , которые удаляются при повышении температуры отжига до 700°C, при этом в области 400–500 cm^{-1} появляются полосы поглощения валентных колебаний связей Y–O и Eu–O в кристаллической решетке [20,21].

Дисперсность образцов D на различных этапах отжига определяли абсорбционным методом Брунауэра–Эметта–Тейлора (БЕТ) по азоту при 77 К на Сорбтометре-М КНГУ, используя известную зависимость $D = 6000/(S \cdot \rho)$ в приближении сферической формы частиц, где S [m² · g⁻¹] — удельная поверхность

и ρ [g · cm⁻³] — пикнометрическая плотность образца [22]. Результаты измерений и расчетов представлены на рис. 4.

Уменьшение S и увеличение ρ указывает на спекание субмикронных и нанокристаллических образцов при повышении температуры. Установлены воспроизводимые нарушения монотонности этих зависимостей, что является следствием морфологических и структурных перестроек гидрогель–ксерогель–аэрозоль при отжиге образцов. Однако расчет величин D по указанной выше зависимости дает относительно монотонное и прогрессивное увеличение среднего размера частиц с повышением температуры (рис. 4, c). На рис. 4, d представлена монотонно возрастающая зависимость размеров кристаллитов d (область когерентного рассеяния, ОКР) от температуры отжига, определенная из известного уравнения Дебая–Шеррера по уширению рентгеновских дифракционных пиков $d = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, где λ — длина волны, равная 0.154184 nm (CuK_α -излучение), β — ширина пика на половине высоты, θ — угол падения луча.

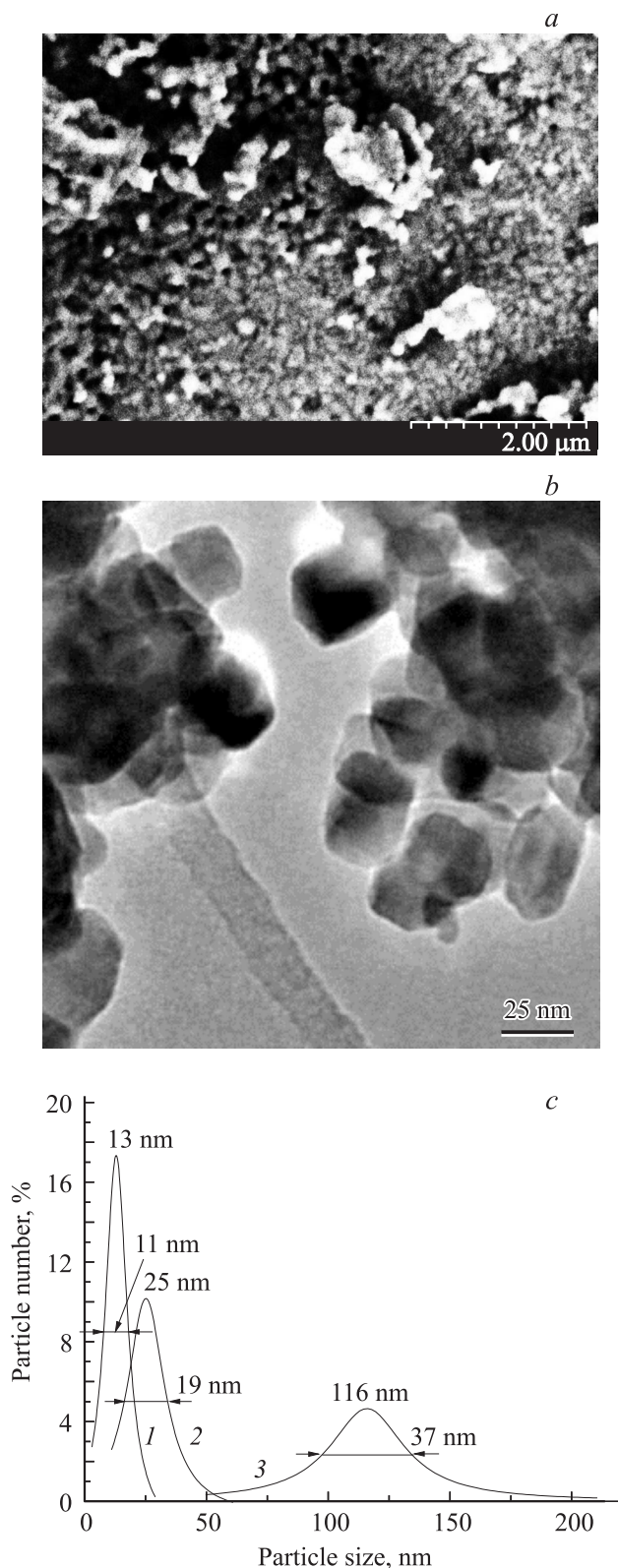


Рис. 5. SEM-микрофотографии образца 9 at.% Eu, 1300°C (a), HRTEM — микрофотографии образцов 7 at.% Eu, 1000°C (b) и распределение частиц по размерам для 7 at.% Eu при различных температурах отжига T_{ann} (c): T_{ann} , °C и квадрат коэффициента регрессии R^2 : 1 — 700 и 0.900, 2 — 900 и 0.847, 3 — 1000 и 0.811. Стрелками показаны ширины на полувывсоте пиков.

На рис. 5 представлена морфология частиц, исследованная электронной сканирующей микроскопией (SEM) на микроскопе JEOL ISM 6700F и просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения HRTEM (просвечивающий электронный микроскоп HRTEM JEM-2010 JEOL).

Полученные микрофотографии подтверждают изометрическую, близкую к сферической, форму частиц. Статистической обработкой HRTEM микрофотографий получены кривые распределения частиц по размерам (рис. 5, c). Средние размеры частиц D относительно хорошо совпадают с размерами, полученными методом адсорбции BET для отжига при 700 и 1300°C (рис. 4, c, 4, d, 5, a). На микрофотографии (рис. 5, b) видны кристаллиты, сросшиеся в частицы.

4. Люминесцентные свойства образцов

Из представленных выше результатов ясно, что для изучения свойств люминофоров интерес представляют образцы оксида $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, отожженные выше 700°C, с заметной кристалличностью и без гидрокарбонатов. На рис. 6 представлены спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 612$ nm) и люминесценции ($\lambda_{ex} = 240$ nm) полученных люминофоров для двух крайних концентраций 5 и 11 at.% Eu^{3+} . Спектры люминесценции изучали с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN, длина волны возбуждения — 240 nm при комнатной температуре. Характерные изменения интенсивностей и положений максимумов являются промежуточными для 7 и 9 at.% Eu^{3+} и поэтому не приводятся.

Как видно, с ростом концентрации Eu^{3+} и температуры отжига интенсивности полосы возбуждения и пика эмиссии $\lambda_{em} = 612$ nm увеличиваются. Подобные изменения от концентрации Eu^{3+} связаны с увеличением числа центров излучения, а влияние температуры связано с известным эффектом повышения степени кристалличности люминофора [12–15] (растет интенсивность дифракционных рефлексов и увеличивается ОКР, см. рис. 2 и 4, d). При повышении концентрации Eu^{3+} увеличивается голубой сдвиг максимума спектра возбуждения для $\lambda_{em} = 612$ nm при низких температурах отжига. По аналогии с известным объяснением голубого сдвига с повышением кристалличности образцов [12], увеличение концентрации Eu^{3+} также вызывает повышение кристалличности образца, что следует из увеличения величины ОКР с ростом концентрации. Например, для отжига при 1000°C для концентраций Eu^{3+} 5, 7, 9 и 11 at.% ОКР образцов по данным XRD имеет величины 32, 42, 52 и 54 соответственно. Этот факт согласуется с известным явлением ускорения зародышеобразования кристаллов в присутствии примесей, к которым в данном случае относятся ионы Eu^{3+} . Следовательно, для одних и тех же условий кристаллизации размер кристаллитов будет больше в присутствии большего количества примеси.

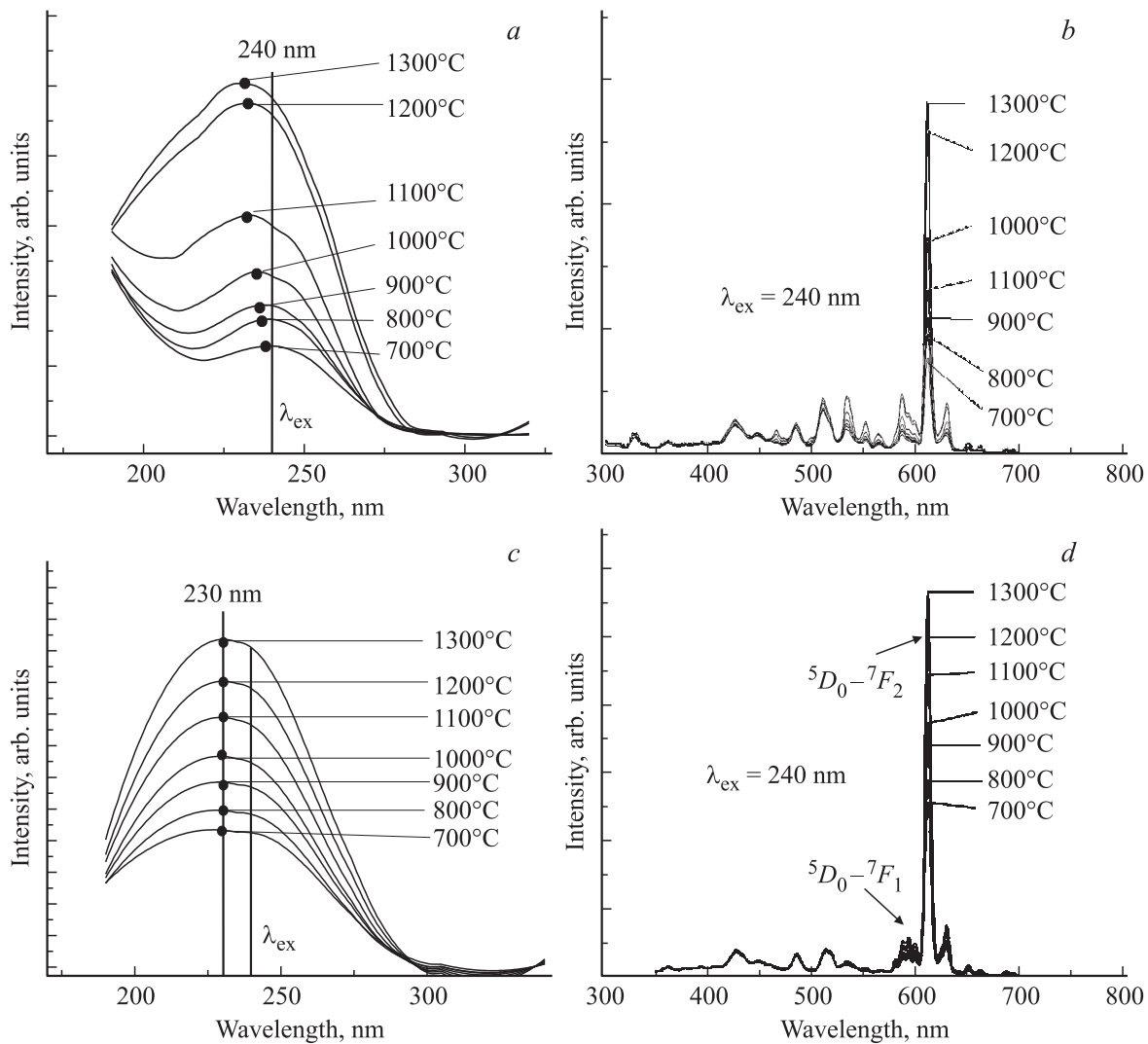


Рис. 6. Спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) (a) и люминесценции ($\lambda_{ex} = 240 \text{ nm}$) (b) для образцов с 5 at.% Eu. Спектры возбуждения (c) и люминесценции (d) для образцов с 11 at.% Eu.

Увеличение температуры отжига приводит к увеличению размеров частиц D и кристаллитов d (рис. 4, c и рис. 4, d) за счет процессов их роста и спекания. При этом интенсивность излучения образцов I_{612} монотонно растет (рис. 7). Для сравнения на рисунке штриховой линией указан уровень относительной интенсивности излучения этой же полосы спектра для рыночного люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ фирмы Toshiba (2005 года выпуска) с оптимальной концентрацией 4.3 at.%, а также обозначена относительная интенсивность излучения порошка Eu_2O_3 (горизонтальная сплошная прямая B на уровне 25 arb. units, рис. 7, a).

Величины I_{612} монотонно увеличиваются с увеличением D и d , что характерно и для микронных люминофоров с концентрацией Eu^{3+} ниже 5 at.%. Для микронных образцов с концентрацией выше 5–6 at.% Eu^{3+} наблюдается тушение люминесценции [12,23]. Как видно, исследуемые субмикронные образцы с нанокристаллитной структурой при меньших значениях D и d

имеют более высокую интенсивность люминесценции I_{612} для концентраций Eu^{3+} выше 9 at.%. При таких уровнях концентраций Eu^{3+} для этих образцов тушение не наблюдается. Эти факты согласуются с известными величинами концентраций тушения наноструктурированных люминофоров $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 13 at.% для 40 nm частиц и 18 at.% для 5 nm частиц [12,23]. Представляет интерес выяснить природу размерного эффекта повышения интенсивности люминесценции субмикронного люминофора при концентрациях Eu^{3+} выше концентрации тушения микронного люминофора.

5. Размерные эффекты и люминесценция

Известно [2,8,24] и подтверждается полученными нами результатами, что интенсивность излучения люминофора возрастает с повышением степени кристалличности, которая характеризуется увеличением ОКР

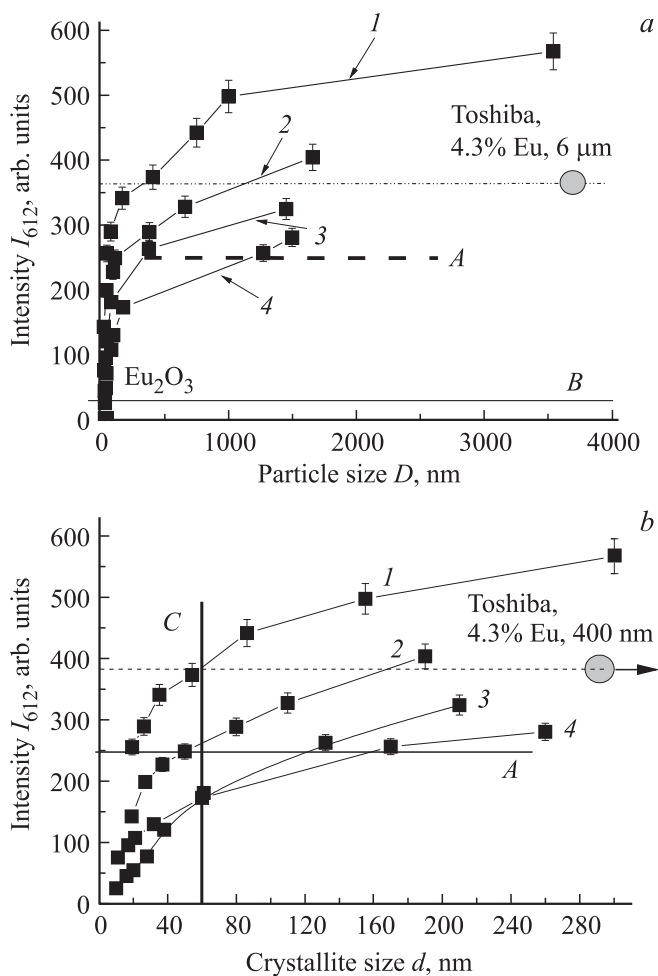


Рис. 7. Зависимости интенсивности люминесценции при $\lambda_{em} = 612$ nm от размеров частиц D (a) и размеров кристаллитов d (b) при различных концентрациях Eu^{3+} at.%. 1 — 11, 2 — 9, 3 — 7, 4 — 5. Все зависимости нормированы по интенсивности.

(размера кристаллитов). На рис. 4, d и 7, b видно, что с повышением температуры отжига и концентрации Eu^{3+} (для образцов с одной интенсивностью излучения) ОКР увеличивается причем при 11 at.% Eu^{3+} и $T_{ann} = 1300^\circ C$ ОКР достигает оценочной величины ~ 300 nm. Оценочными величинами принимаются величины ОКР для рефлексов XRD, ширина которых на полувысоте близка к величине этого параметра для внутреннего стандарта — поликристаллического кремния. Увеличение ОКР означает повышение дальнего порядка кристаллической решетки матрицы люминофора Y_2O_3 . Вместе с тем исследование дифрактограммы люминофора Toshiba показало, что величина ОКР достигает величины 400 nm, т. е. его кристалличность существенно выше. Следовательно, на субмикронном уровне размеров частиц степень дальнего порядка кристаллической структуры не является главенствующей причиной повышения интенсивности люминесценции.

Еще одной причиной изменения интенсивности люминесценции с изменением размеров субмикронных

люминофоров может быть изменение ближнего порядка в окружении катионов матрицы Y_2O_3 . Изменение ближнего порядка кристаллической структуры может быть зарегистрировано КРС спектроскопией. На рис. 8 представлены спектры образцов с разной концентрацией Eu^{3+} , отожженных при разных температурах (спектрометр Spex Triplemate).

При концентрациях 9 и 11 at.% Eu^{3+} степень ближнего порядка окружения ионов Y^{3+} повышается с увеличением температуры отжига, что проявляется в спрямлении базовой линии за счет уменьшения фоновой люминесценции. Как ясно из представленных выше результатов химического анализа, в системе отсутствуют посторонние примеси, которые могли бы быть ответственны за фоновую люминесценцию. Это означает, что фоновая люминесценция связана с дефектностью локальной структуры. Количественные оценки ближнего порядка провели, измеряя ширину на полувысоте (FWHM) самой интенсивной моды при 372 cm^{-1} (терм A_g , колебания связи $Y-O$). Установлено (рис. 8) увеличение FWHM при увеличении концентрации Eu^{3+} (образцы с 7–11 at.%), что свидетельствует об увеличении числа областей с нарушением ближнего порядка в окружении ионов Y^{3+} в кристаллитах. При этом образцы с нарушенным ближним порядком показывают меньшую интенсивность люминесценции. Напомним, что увеличение ОКР, то есть рост размеров кристаллитов приводит к повышению интенсивности люминесценции I_{612} . Конкуренция этих эффектов и определяет величину интегральной эффективности люминесценции. Для сравнения был исследован КР-спектр образца Toshiba и установлена величина FWHM терма A_g , равная 9.76, что несколько ниже значения этой величины для образцов субмикронного люминофора с концентрацией Eu^{3+} 9–11 at.%. Это указывает на более упорядоченное окружение ионов Y^{3+} как основы кристаллической матрицы в промышленном люминофоре. Таким образом, полученный субмикронный люминофор $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 9–11 at.% имеет худшую кристалличность и меньшую степень ближнего порядка решетки, но эффективность свечения его выше.

Люминесценция неорганических кристаллических веществ, активированных определенными примесями, может быть обусловлена переходами зарядов с излучательной рекомбинацией между зоной проводимости и валентной зоной [1,2] или переходами внутри запрещенной зоны с участием примесных уровней, либо переносом заряда с возбужденного уровня на основной устойчивый уровень активных ионов, например $^5D_0 - ^7F_j$ иона Eu^{3+} . На рис. 9 представлены спектры диффузного отражения для люминофора с содержанием Eu^{3+} для примера только для двух предельных концентраций 5 и 11 at.%. Для других исследованных концентраций (7–9 at.% Eu^{3+}) результаты подобны. Найденная оптическая ширина запрещенной зоны составила ~ 5 eV и она не изменяется с увеличением температуры отжига и концентрации Eu^{3+} — край полосы фундаментального поглощения всех образцов пересекает ось x в одной точке на уровне полного поглощения. Это означает, что

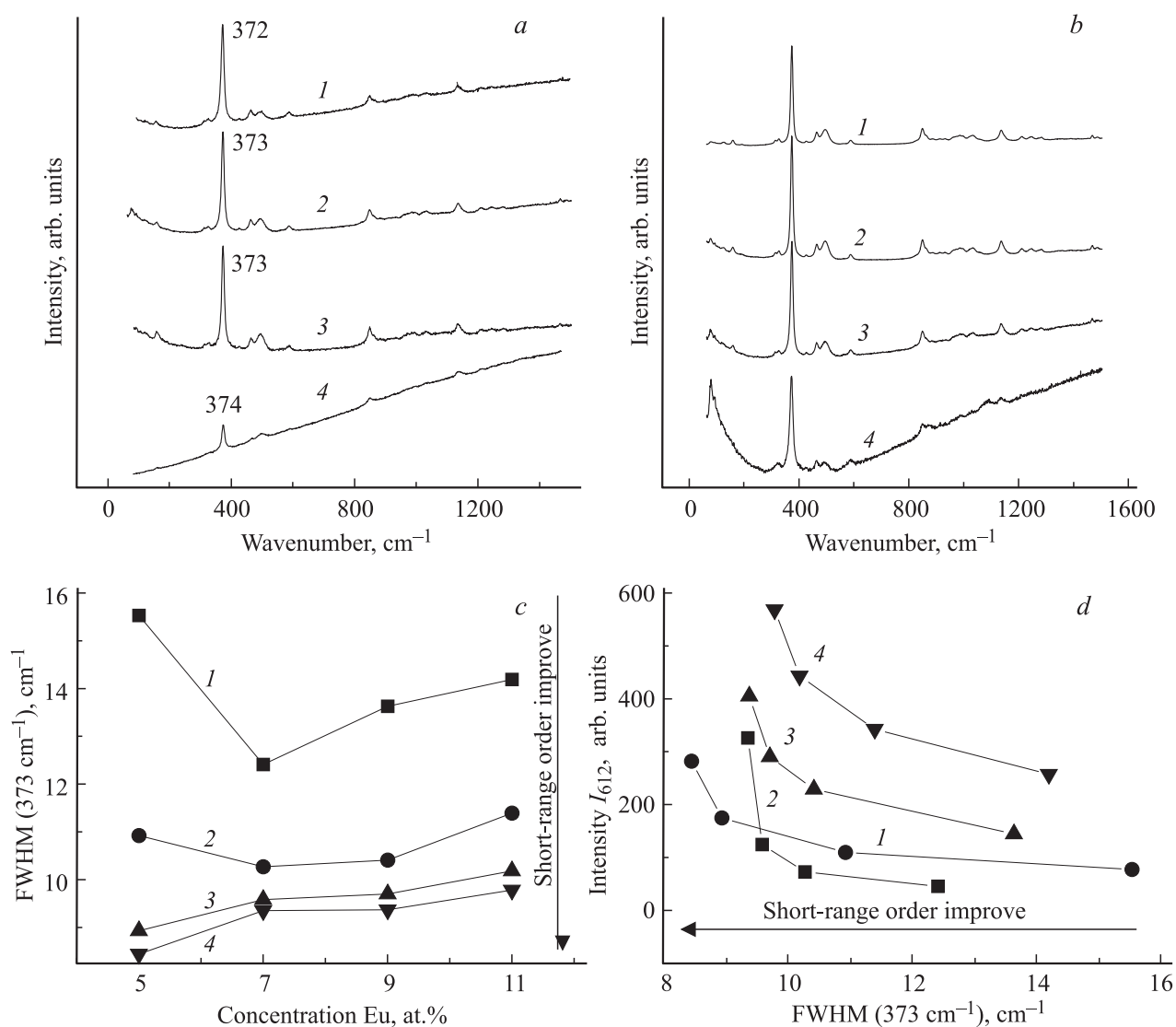


Рис. 8. КРС-спектры образцов, отожженных при 900°C с разной концентрацией Eu^{3+} (a): 1 — 11, 2 — 9, 3 — 7, 4 — 5 at.% с концентрацией 9 at.% Eu и отожженных при разных температурах (b): 1 — 1300 , 2 — 1100 , 3 — 900 , 4 — 700°C ; зависимости FWHM для термина A_g , колебания связи Y—O от концентрации Eu^{3+} после отжига при температуре: 1 — 700 , 2 — 900 , 3 — 1100 , 4 — 1300°C (c) и интенсивности люминесценции I_{612} от степени ближнего порядка (FWHM этого термина) (d) для концентраций Eu^{3+} : 1 — 5, 2 — 7, 3 — 9, 4 — 11 at.%.

зонные переходы оксида иттрия не участвуют в процессе люминесценции. Отсутствие полос поглощения в области высокого пропускания указывает на отсутствие внутризонных переходов. Следовательно, люминесценция субмикронных образцов $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ связана только с переносом зарядов между энергетическими уровнями ионов Eu^{3+} .

Как известно, элементарная ячейка $c\text{-Y}_2\text{O}_3$ состоит из 24 катионов Y^{3+} в нецентросимметрическом C_2 -окружении ионами O_{2-} и 8 катионов Y^{3+} в центросимметрическом (центр инверсии) C_{3i} -окружении ионами O^{2-} . В обоих состояниях катион иттрия окружен 6-ю анионами кислорода [2]. Радиусы ионов Y^{3+} и Eu^{3+} равны 0.90 и 0.94 \AA соответственно и достаточно близки, чтобы при частичном замещении первого

вторым сохранить кубическую структуру матрицы с незначительным изменением параметров решетки [25]. Известно также, что характеристики спектра люминесценции фосфора $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ могут быть описаны так называемым „асимметрическим отношением“ I_{612}/I_{596} интенсивностей пиков люминесценции в области 612 и 596 nm , что тождественно отношению числа катионов Eu^{3+} в двух состояниях локальной симметрии N_{C2}/N_{C3i} [15,25–28]. Интенсивность полосы эмиссии I_{612} определяется диполь-электрическим переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, гиперчувствительным к ближайшему окружению иона Eu^{3+} . Полоса эмиссии 596 nm определяется диполь-магнитным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, нечувствительным к ближайшему окружению [12,25,29,28]. Соотношение амплитудных или интегральных интенсивностей по-

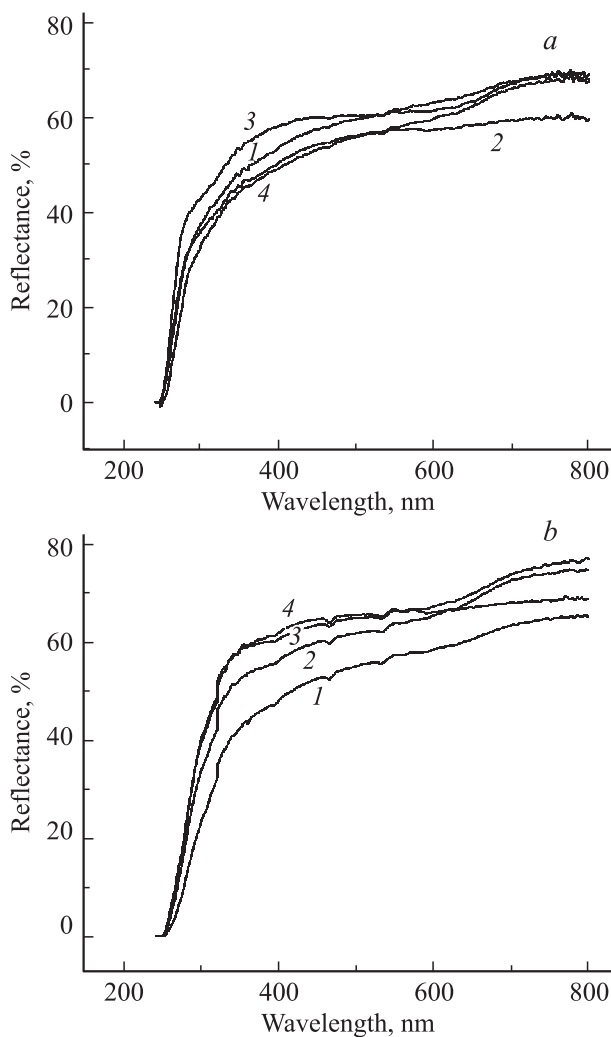


Рис. 9. Спектры диффузного отражения субмикронных образцов для различных температур отжига и концентраций Eu^{3+} 5 (a) и 11 at.% (b). Температуры отжига: 1 — 700, 2 — 900, 3 — 1100, 4 — 1300°C.

лос эмиссии I_{612}/I_{596} используют для оценки отношения N_{C2}/N_{C3i} [26,29,30] и для объяснения влияния размеров частиц люминофора $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [15,31,32] на спектры эмиссии. К сожалению, результаты этих исследований слабо поддаются согласованию и частично противоречат экспериментальным результатам, полученным в настоящей работе. Связано это с недостаточно полной физико-химической и химической (примесной) характеристикой исследуемых продуктов, а также с различными температурами (комнатная, криогенная) люминесцентной спектроскопии и различными длинами волн возбуждения спектров люминесценции. Поэтому нами продолжен анализ природы аномального увеличения интенсивности люминесценции субмикронного $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ (рис. 7), при отсутствии концентрационного тушения эмиссии при 9–11 at.% Eu^{3+} , характерного для промышленного микроструктурированного люминофора фирмы Toshiba со средним размером частиц 6 мкм и размером кристаллитов 400 нм. Анализ оптических характеристик

проводили преимущественно для образцов, отожженных выше 1000°C, так как отжиг при этих температурах полностью устраняет ОН-группы и CO_2 из продукта, которые, как известно, находясь в составе гидратов, гидрокарбонатов и карбонатов иттрия, подавляют эмиссию фосфора $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [15,25].

На рис. 10 представлены результаты обработки спектров люминесценции (см. рис. 7) с определением изменения асимметрического отношения эмиссии I_{612}/I_{596} от средних размеров частиц и кристаллитов при постоянной относительной интенсивности 250 arb. units полосы 612 nm (сечение A), концентрации активатора Eu^{3+} , а также от концентрации активатора при постоянной величине размера кристаллитов 60 nm (сечение C).

Отмечается большая величина отношения $I_{612}/I_{596} = N_{C2}/N_{C3i} = (7-9)_u = (8-10)_a$ для ионов Eu^{3+} в изученных образцах, где индекс и есть интегральная величина пика и индекс a есть амплитудная величина, относительно равновесного отношения 3/1 для ионов Y^{3+} в матрице оксида [2]. Это указывает на образования нерегулярных растворов оксидов Y и Eu в рассматриваемом процессе синтеза люминофора.

Как видно, отношение I_{612}/I_{596} имеет тенденцию к увеличению с уменьшением размеров частиц D и кристаллитов d . С увеличением N_{Eu} это отношение увеличивается. При увеличении N_{Eu} в интервале 7–11 at.% величина I_{612}/I_{596} остается практически постоянной для постоянной интенсивности эмиссии $I_{612} = 250$ arb. units. С учетом данных рис. 7 это означает, что для поддержания постоянной интенсивности люминесценции при уменьшении размеров частиц и кристаллитов необходимо увеличивать концентрацию активатора Eu^{3+} . При этом концентрационное тушение эмиссии на полосе 612 nm не проявляется для субмикронных образцов при содержании активатора, по крайней мере, до 11 at.%.

При уменьшении размеров частиц и кристаллитов при постоянной концентрации Eu^{3+} в образце увеличивается число этих ионов в состоянии C_2 на поверхности из-за понижения локальной симметрии окружения ионов Eu^{3+} ионами кислорода O^{2-} . Это означает, что при уменьшении размеров кристаллитов и частиц интенсивность I_{612} должна возрастать. Однако рис. 7 демонстрирует понижение интенсивности эмиссии с уменьшением размеров кристаллитов и частиц. Даже увеличение эффективной площади излучающей поверхности, пропорциональной увеличению удельной поверхности порошкового образца, с уменьшением размера частиц (рис. 4, a) не компенсирует этого снижения интенсивности эмиссии. Отмеченные особенности могут быть связаны со следующими вариантами изменения эмиссионной эффективности субмикронного люминофора.

1. При равенстве концентраций ионов Eu^{3+} на поверхности и в объеме частицы или кристаллита, одна часть этих ионов на поверхности находится в состоянии C_2 , другая меньшая часть в состоянии C_{3i} и третья часть этих ионов распределяется в состояниях с полной потерей симметрии локального окружения C_d . Ионы этой

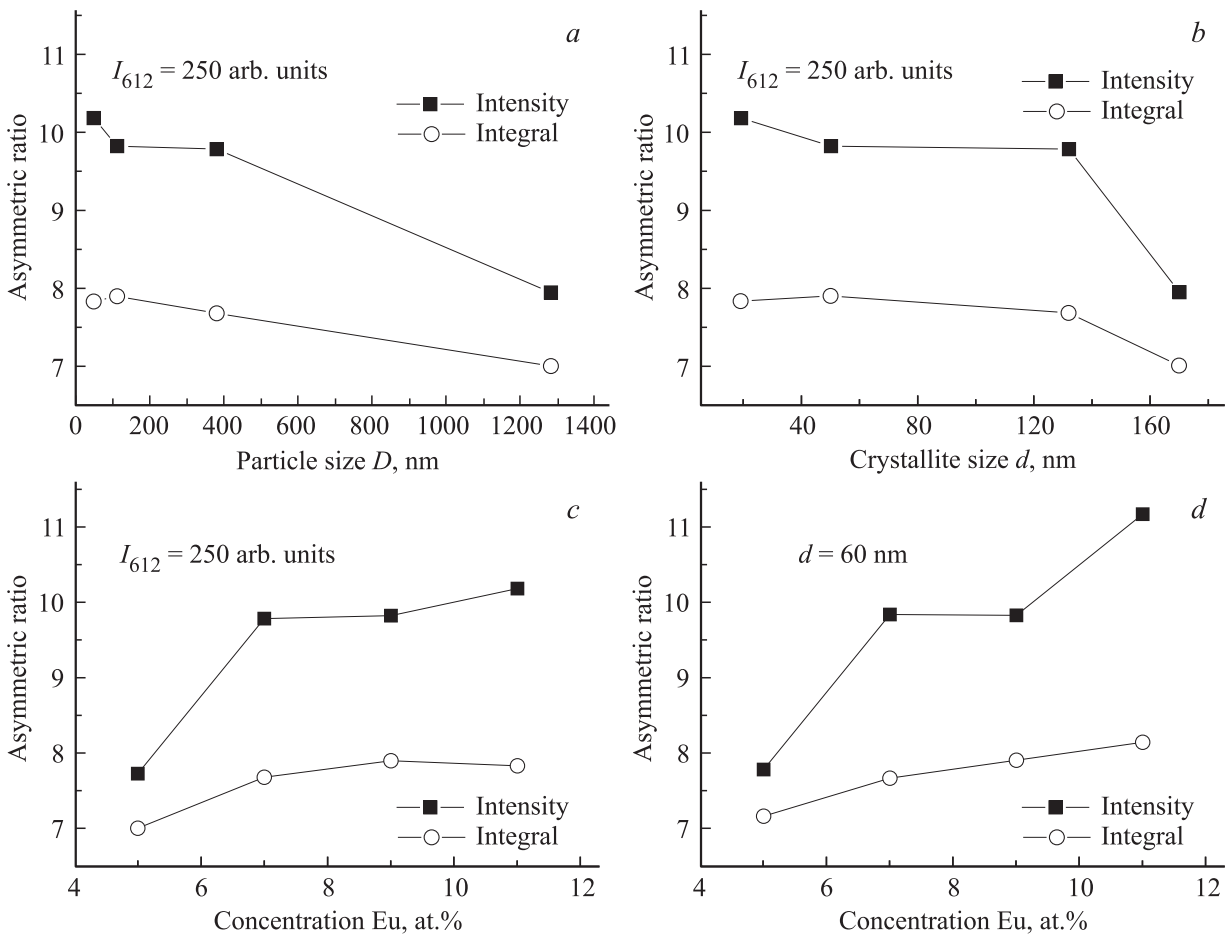


Рис. 10. Изменения асимметрического соотношения I_{612}/I_{596} при фиксированной интенсивности люминесценции I_{612} : от размера частиц (a), от размера кристаллитов (b), от концентрации Eu^{3+} (c); и при фиксированном размере кристаллитов от концентрации Eu^{3+} (d).

части не обладают эмиссионными свойствами или они сильно подавлены. К таким ионам могут быть отнесены ионы Eu^{3+} в особом поверхностном состоянии [31], что обеспечивает излучательный переход заряда $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ с пиком эмиссии 620 nm, однако такого пика, даже в виде плеча, в нашем случае не наблюдается. Таким образом, уменьшение размеров кристаллитов и частиц в данном варианте будет способствовать увеличению содержания Eu^{3+} в состоянии C_2 в поверхностном слое.

2. Если ионы Eu^{3+} являются поверхностно-инактивными примесями в матрице Y_2O_3 , то их концентрация на поверхности меньше, чем в объеме. Тогда при уменьшении размера частиц и кристаллитов концентрация активатора будет возрастать в основном в объеме частиц и будет вызывать концентрационное тушение люминесценции. Если увеличивать концентрацию Eu^{3+} в образце, то это вызовет еще большее тушение люминесценции и это не позволит поддержать или повысить интенсивность эмиссии.

3. Если ионы Eu^{3+} являются поверхностно-активными в матрице Y_2O_3 , то их концентрация в поверхностном слое частицы выше, чем в объеме. При этом уменьшение размеров частиц для той же самой концентрации Eu^{3+}

в образце будет сопряжено с переходом ионов Eu^{3+} в состояниях C_2 и C_{3i} из объема в поверхностный слой, преимущественно в C_2 -состояние. По-видимому, такого перераспределения недостаточно для сохранения или увеличения эффективности люминесценции (рис. 7).

Рис. 10, d демонстрирует увеличение величины I_{612}/I_{596} с увеличением концентрации активатора Eu^{3+} в образцах с одним размером кристаллитов (например, 60 nm, сечение B на рис. 7). Аналогичная тенденция проявляется и при постоянном размере частиц и здесь не приводится. Это означает, что и отношение $N_{C_2}/N_{C_{3i}}$ возрастает. В работе [27] показано, что для образцов с размером частиц ~ 10 nm это отношение практически не изменяется: 4.7, 4.3, 5.2 при изменении концентрации Eu^{3+} : 3.0, 5.0, 10.0 at.% соответственно. Полученные выше результаты для субмикронных образцов свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации активатора Eu^{3+} интенсивность люминесценции возрастает и, следовательно, содержание ионов Eu^{3+} в состоянии C_2 увеличивается. Эти факты и увеличение $N_{C_2}/N_{C_{3i}}$ необходимо отнести к перераспределению Eu^{3+} на поверхности частиц или кристаллитов. В противном случае должно было бы наблюдаться концентрационное тушение как

в известном случае [27], по крайней мере, для концентрации 10 at.%. Полученный вывод дает основание рассматривать Eu^{3+} как поверхностно-активные ионы в матрице Y_2O_3 (см. выше п. 3). В объеме кристаллитов содержание Eu^{3+} так же несколько увеличивается, так как прецизионный XRD демонстрирует незначительное увеличение объема элементарной ячейки [27], что связано в основном с объемной частью кристаллитов.

Таким образом, повышение интенсивности излучения I_{612} для субмикронных образцов связано со структурными перераспределениями активатора Eu^{3+} в поверхностных слоях частиц и кристаллитов. Полное описание механизма этого эффекта требует более детального изучения химического и структурного состава поверхностных слоев люминофора.

6. Заключение

Установлено, что порошок люминофор $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ имеет аномально высокую эффективность люминесценции на полосе 612 nm при размерах частиц 250–1000 nm, кристаллитов 60–160 nm и концентрации активатора Eu^{3+} выше 9 at.%. Интенсивность излучения этих образцов увеличивается на 50% относительно промышленных микронных люминофоров.

Природа увеличения интенсивности люминесценции связана с химической и структурной перестройкой поверхностных слоев субмикронных частиц и наноразмерных кристаллитов с обогащением активатором Eu^{3+} относительно объема кристаллитов. Причем это перераспределение связано с увеличением числа ионов Eu^{3+} в состоянии пониженной симметрии C_2 . Понимание механизма подобных трансформаций требует прецизионного кристаллохимического изучения поверхностных слоев частиц и кристаллитов.

Список литературы

- [1] C.R. Ronda. Luminescence. WILEY-VCH, Weinheim (2007). 260 с.
- [2] G. Blasse, B. Grabmaier. Luminescent materials. Springer-Verlag. Berlin (1994). 233 с.
- [3] S. Shionoya, H. Yamamoto, W.M. Yen. Phosphor handbook. CRC Press. NY (2007). 1055 p.
- [4] Н. Социн, В. Большухин. Электроника: НТБ **1/2001**, 54 (2001).
- [5] R. Srinivasan, R. Yogamalar, A.C. Bose. Adv. Sci. Lett. **2**, 65 (2009).
- [6] A. Kitai. Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. (2008). 374 с.
- [7] J. Hao, S.A. Studenikin, M. Cocivera. J. Lumin. **93**, 313 (2001).
- [8] C.D. Cress, C.S. Redino, B.J. Landi, R.P. Raffaele. J. Solid State Chem. **181**, 204 (2008).
- [9] Y. Yanga, X. Li, W. Fenga, W. Yanga, W. Li, C. Taoa. J. Alloys Compd. **509**, 845 (2011).
- [10] Q.-L. Zhao, Z.-Q. Wang, T.-G. Liu. Optik **118**, 29 (2007).
- [11] Н.А. Дюжев, М.А. Махиборода, В.Э. Скворцов. Междунар. форум по нанотехнологиям. М. (2008). С. 55.
- [12] G.S. Gowd, M.K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S.R. Vadera, N. Kumar. J. Lumin. **132**, 2023 (2012).
- [13] H. Hayashi. Results Phys. **2**, 66 (2012).
- [14] F.-W. Liu, C.-H. Hsu, F.-S. Chen, C.-H. Lu. Ceram. Int. **38**, 1577 (2012).
- [15] H.S. Yoo, W.B. Im, S.W. Kim, B.H. Kwon, D.Y. Jeon. J. Lumin. **130**, 153 (2010).
- [16] G. Ju, Y. Hun, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, H. Wu, F. Kang. J. Lumin. **132**, 1853 (2012).
- [17] В.В. Баковец, Л.Н. Трушников, И.В. Корольков, П.Е. Плюсин, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Н.И. Алферова. ЖОХ **83**, 1 (2013).
- [18] H.S. Nalwa. Nanostructured materials and Nanotechnology. Academic Press., San Diego, California, USA (2009). 609 p.
- [19] Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data Pennsylvania. USA (1983). 1023 p.
- [20] К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Мир, М. (1991). 536 с.
- [21] В.В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов. Изд-во Томского гос. ун-та, Томск (1959). 600 с.
- [22] С. Грег, К. Синг. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Мир, М. (1984). 310 с.
- [23] X. Qin, Y. Ju. J. Mater. Res. **20**, 2960 (2005).
- [24] R.P. Singh, K. Gupta, A.S. Pandey, An. Pandey. World Nano Sci. Eng. **2**, 13 (2012).
- [25] S. Som, S.K. Sharma, S.P. Lachab. Mater. Res. Bull. **48**, 844 (2013).
- [26] R.M. Krsmanovic, Z. Antic, M.G. Nikolic, M. Mitric, M.D. Dramicanin. Ceram. Int. **37**, 525 (2011).
- [27] B. Antic, J. Rogan, A. Kremenovic, A.S. Nikolic, M. Vucinic-Vasic, D.K. Bozanic, G.F. Goya, P. Colombar. Nanotechnology **21**, 245 702 (2010).
- [28] F.C. Romo, A.G. Murillo, D.L. Torres, N.C. Castro, V.H. Romero, E. Rosa, V.G. Febles, M.G. Hernandez. Opt. Mater. **32**, 1471 (2010).
- [29] W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggoro, K. Okuyama. Chem. Mater. **19**, 1723 (2007).
- [30] R. Srinivasan, N.R. Yogamalar, J. Elanchezhian, R.J. Joseyphus, A. Chandra Bose. J. Alloys. Comp. **496**, 472 (2010).
- [31] W.-W. Zhang, W.-P. Zhang, P.-B. Xie, M. Yin, H.-T. Chen, L. Jing, Y.-S. Zhang, L.-R. Lou, S.-D. Xia. J. Colloid Interface. Sci. **262**, 588 (2003).
- [32] А.С. Ванецев, Е.А. Карпухина, И.Г. Чувашова, О.М. Гайтко, А.Е. Баранчиков, Ю.В. Орловский, В.В. Осико, Ю.Д. Третьяков. ДАН, **435**, 3, 338 (2010).