

12 Новые наноразмерные люминофоры, полученные испарением силикатов и германатов РЗЭ

© М.Г. Зуев¹, В.Г. Ильвес², С.Ю. Соковнин², А.А. Васин¹, И.В. Бакланова¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Zuev@ihim.uran.ru

Методом испарения импульсным электронным пучком мишеней из поликристаллических фосфоров состава $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ ($M = \text{Y, Gd}$) и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ со структурой оксиапатита впервые получены нанофосфоры в аморфном состоянии. Обнаружено восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в электронном пучке. Обнаружена модификация спектров комбинационного рассеяния света (КР) образцов при уменьшении частиц от объемного до наноразмерного состояния. Рассмотрено изменение ширины запрещенной зоны E_g образцов при переходе от объемного порошка к НП. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики образцов в поликристаллическом и наноаморфном состояниях. Показано, что при переходе к нанообразцам поле лигандов вокруг Eu^{2+} изменяется. Это может быть обусловлено нарушением трансляционной симметрии в НП. Ослабляется связь $4f$ - и $5d$ -электронов. Возникает вырождение уровня 2e_g . Предположительно обнаружено восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в электронном пучке за счет разрыва связи $\text{Si}(\text{Ge})-\text{O}$ в процессе испарения образцов и захвата высвободившегося электрона ионами Eu^{3+} .

Авторы признательны УрО РАН за финансовую поддержку (проект № 18-10-3-32) и А.М. Мурзакаеву за микроскопический анализ НП.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47610.34F

1. Введение

Исследование влияния уменьшения частиц от объемного до наноразмерного состояния на формирование свойств люминофоров является актуальным. В ряде работ рассматривается влияние наноразмерного состояния образцов на интенсивность свечения ионов РЗЭ, в частности, Tb^{3+} , Eu^{3+} [1,2]. В статье [2], например, показано, что интенсивность свечения ионов Eu^{3+} в объемных люминофорах $\text{YVO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ выше, чем в соответствующих нанолюминофорах, синтезированных методом соосаждения. В работе [3], наоборот, интенсивность свечения Eu^{3+} выше в аморфных нанолюминофорах, чем в объемных образцах $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$. Нанолюминофоры получены испарением электронным пучком (ИЭП) мишеней из указанных силикатов. Вызывает интерес изучение зависимости спектрально-люминесцентных характеристик нанолюминофоров от способа их получения.

Силикатные и германатные матрицы, содержащие ионы РЗЭ, известны как эффективные люминофоры, перспективные, например, для конструирования LED устройств [8]. Имеется ряд статей, посвященных силикатным и германатным нано- и объемным люминофорам, полученным различными способами и содержащим ионы Eu^{3+} и Eu^{2+} [9–13,14]. Нанолюминофоры во многих случаях получают с помощью золь–гель процессов.

В работе [3] методом ИЭП из поликристаллических фосфоров $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ со структурой оксиапатита впервые получены нанофосфоры в аморфном состоянии. Методами дифференциальной сканирующей

калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) изучены процессы кристаллизации аморфного образца. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики фосфоров $\text{Sr}_2\text{Gd}_{6,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ в поликристаллическом и наноаморфном состояниях. Обнаружена модификация КР-спектров при уменьшении частиц от объемного до наноразмерного состояния. Наряду с изолированными группами SiO_4 в наноаморфных образцах возникает небольшая конденсация тетраэдров SiO_4 , аналогичная эффекту полимеризации в быстроокаленных силикатных расплавах. В книге [15] детально описан метод ИЭП для получения люминесцентных материалов, в том числе и силикатных.

Цель настоящего исследования — разработать способ получения новых сложноксидных силикатных и германатных нанолюминофоров, содержащих ионы европия, рассмотреть механизм восстановления ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в процессе испарения поликристаллических фосфоров методом ИЭП, определить спектрально-люминесцентные характеристики полученных фосфоров. В работе методом ИЭП поликристаллических фосфоров составов $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{Gd})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ впервые получены нанофосфоры в аморфном состоянии. Методами DSC и TG изучены процессы кристаллизации аморфных нанопорошков. Обнаружена модификация КР-спектра и изменение ширины запрещенной зоны образцов при уменьшении частиц от объемного до наноразмерного состояния. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики в поликристаллическом и наноаморфном состояниях. Установ-

лено, что при переходе в наноаморфное состояние люминофоры изменяют цвет фотолюминесценции с красно-оранжевого (Eu^{3+}) на синий (Eu^{2+}) и белый.

2. Методика эксперимента

Синтез поликристаллических образцов осуществляли обжигом на воздухе смеси компонентов. Препаративные методы синтеза аналогичны методам, описанным в работе [3,16]. Использовали две стадии синтеза силикатов. На первой стадии в качестве исходных компонентов использовали реактивы CaCO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , SiO_2 с содержанием основного вещества не менее 99.99% и синтезировали соединения $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Стехиометрические количества исходных компонентов были смешаны в агатовой ступке. Затем порошки были и обожжены на воздухе в температурном интервале 1000–1400°C. Время обжига составило ~ 80 h. На второй стадии синтеза вводили европий. С этой целью в качестве исходных компонентов брали указанные соединения в стехиометрическом соотношении для получения твердых растворов состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{Y}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Вещества тщательно перемешивали и обжигали на воздухе при температуре 1450°C в течение ~ 20 h с промежуточным перетирированием порошков. После чего печь произвольно охлаждалась с выключенными нагревателями.

Для синтеза $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ в качестве исходных компонентов были использованы CaCO_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 и GeO_2 . Соединения CaCO_3 , La_2O_3 и Eu_2O_3 , взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в концентрированном HNO_3 . Раствор GeO_2 был приготовлен в избытке NH_4OH при температуре 80°C в течение 40 min. После того, как раствор содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ был перенесен в аммиачный раствор оксида германия, полученная смесь упаривалась при температуре 120°C до образования белого осадка.

Полученный материал затем подвергали термической обработке в несколько стадий: первая стадия включала нагрев от 200 до 800°C с шагом 100°C/h, вторая — включала спекание при 1000°C в течение 14 h, а третья стадия включала отжиг при 1200°C в течение 28 h.

Полноту синтеза проверяли рентгенофазовым анализом (РФА). РФА проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение) с использованием картотеки ICDD. Сканирование осуществляли при комнатной температуре. Дифрактограммы полученных образцов, снятых в интервале углов $2\theta = 5-70^\circ$, обработаны по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Нанопорошки (НП) получали испарением керамических мишеней в вакууме и атмосфере аргона (давление 10–20 Pa) с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2 [15]. Мишени в виде дисков, диаметром 20–30 mm, высотой до 20 mm, изготовленных из объемных люминофоров, получали при обжиге дисков при 1400°C в

течение 40 h). Энергия электронов составляла 40 keV, энергия импульса электронного пучка 1.8 J, длительность импульса 100 μs , частота импульсов 100–200 Hz. Время испарения мишени — 40–60 min. Скорость вращения мишени составляла 8.3 rpm. НП осаждали на неохлаждаемые стеклянные подложки, размещенные вокруг мишени. Сбор НП со стеклянных подложек выполняли с помощью фольги из титана. Удельную поверхность порошков ($S_{\text{уд}}$) определяли методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (ВЕТ) [17] на установке Micromeritics TriStar 3000.

Микроскопический анализ НП проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. КР-спектры записаны на спектрометре Renishaw ($\Delta\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$) с использованием аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$).

Для экспериментальной оценки ширины запрещенной зоны записаны спектры поглощения. Спектры поглощения записаны на приборе UV-2401 PC фирмы Shimadzu. Край поглощения определяли экстраполяцией кривой линейной зависимости коэффициента поглощения до пересечения ее с осью абсцисс (длин волн). Точка пересечения определяет край поглощения.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения записаны соответственно на спектрометрах МДР-204 (дейтериевая лампа, ФЭУ R928 фирмы Hamamatsu) и Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (импульсная ксеноновая лампа (частота 80 Hz, длительность импульса ~ 2 μs , пиковая мощность 75 kW).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена характерные дифрактограммы синтезированных твердых растворов $\text{Ca}_2\text{M}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($M = \text{Y, Gd}$) и $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$. Твердые растворы относятся к структурному типу оксиапатита [18]. Выбор этих составов обусловлен тем, что в ряду люминофоров $\text{Ca}_2\text{M}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ твердые растворы при $x = 0.2$ имеют максимальную интегральную интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} . При $x > 0.2$ наблюдается концентрационное тушение люминесценции Eu^{3+} . После обработки методом Ритвельда получены следующие данные (таблица). Также в таблице даны величины плотностей соединений. Полученные на основе указанных твердых растворов НП — рентгеноаморфны.

Электронная микроскопия НП, полученного на основе $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, где δ — кислородная нестехиометрия, показала, что наночастицы достаточно сильно агломерированы, имеют неправильную форму с тенденцией к образованию квазисферических частиц. Кислородная нестехиометрия возникает из-за образования ионов Eu^{2+} (показано ниже). На (рис. 2, а) показаны частицы нанобразца. ТЕМ HR снимки показали, что НП состоит исключительно из аморфных частиц.

Характеристики объемных образцов

Образец, №	Состав	a , Å	b , Å	V , Å ³	Плотность, g/cm ³ [16,19]
1	Ca ₂ Y _{6.4} Eu _{1.6} (SiO ₄) ₆ O ₂	9.3472	6.7828	513.220	~ 4.5
2	Ca ₂ Gd _{6.4} Eu _{1.6} (SiO ₄) ₆ O ₂	9.4178	6.8969	529.76	~ 6
3	Ca ₂ La _{6.4} Eu _{1.6} (GeO ₄) ₆ O ₂	9.8213	7.1656	598.58	~ 5.7

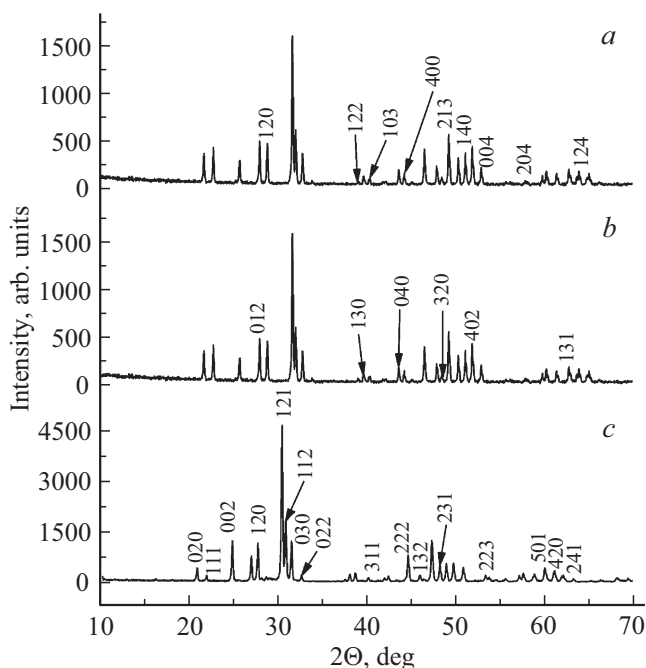


Рис. 1. Дифрактограммы соединений: *a* — Ca₂Y_{6.4}Eu_{1.6}Si₆O₂₆, *b* — Ca₂Gd_{6.4}Eu_{1.6}Si₆O₂₆, *c* — Ca₂La_{6.4}Eu_{1.6}Ge₆O₂₆.

На электронограмме образца (рис. 2, *b*) видны сильно размытые диффузные кольца (электронограммы были сняты с 6-ти разных участков образца), которые указывают на аморфный характер НП [20]. Значение ВЕТ поверхности нанопорошка $S_{уд} = 332.25 \text{ m}^2/\text{g}$. Следовательно, средний размер частиц составляет ~ 5.7 nm.

Электронная микроскопия НП, полученного на основе Ca₂Gd_{6.4}Eu_{1.6}Si₆O_{26-δ}, показала, что наночастицы агломерированы. Агломераты в НП размером несколько сотен нанометров состоят из наночастиц неправильной формы с тенденцией к образованию квазисферических частиц. Наночастицы соединены между собой перешейками произвольной длины и формы. На (рис. 3, *a*) показаны частицы нанобразца. TEM HR снимки показали, что НП состоит исключительно из аморфных частиц. На электронограмме НП (рис. 3, *b*) также наблюдаются сильно размытые диффузные кольца, указывающие на аморфный характер образца (электронограммы сняты с 4-х разных участков образца). Значение ВЕТ поверхности нанопорошка $S_{уд} = 172.63 \text{ m}^2/\text{g}$. Следовательно, средний размер частиц составляет ~ 5.6 nm.

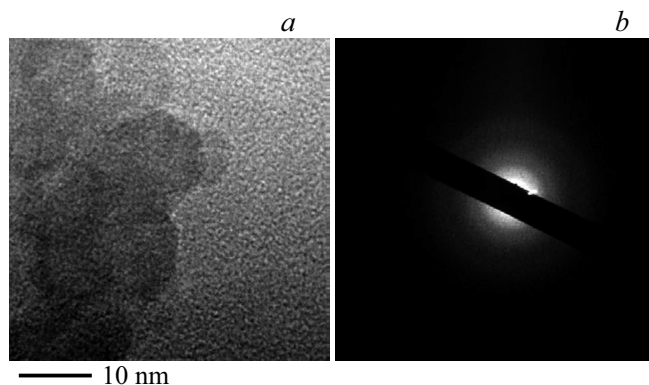


Рис. 2. TEM HR снимок (*a*) и электронограмма (*b*) НП на основе Ca₂Y_{6.4}Eu_{1.6}Si₆O₂₆.

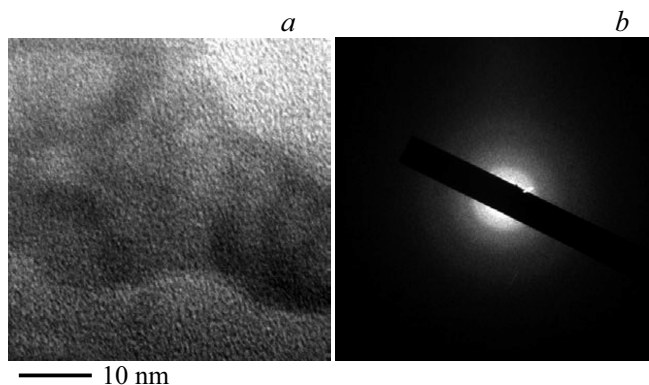


Рис. 3. TEM HR снимок (*a*) и электронограмма (*b*) НП на основе Ca₂Gd_{6.4}Eu_{1.6}Si₆O₂₆.

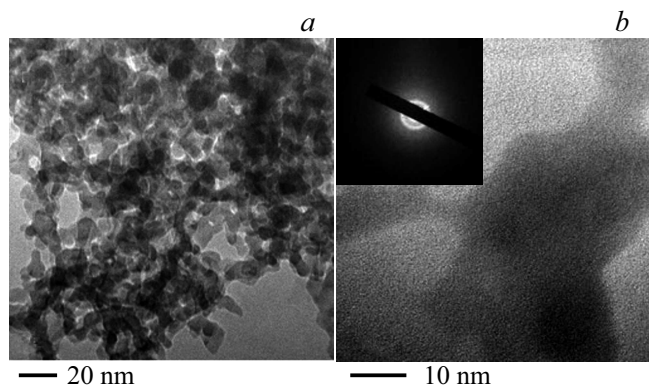


Рис. 4. TEM HR снимки (*a, b*) и электронограмма (вставка) НП на основе Ca₂La_{6.4}Eu_{1.6}(GeO₄)₆O₂.

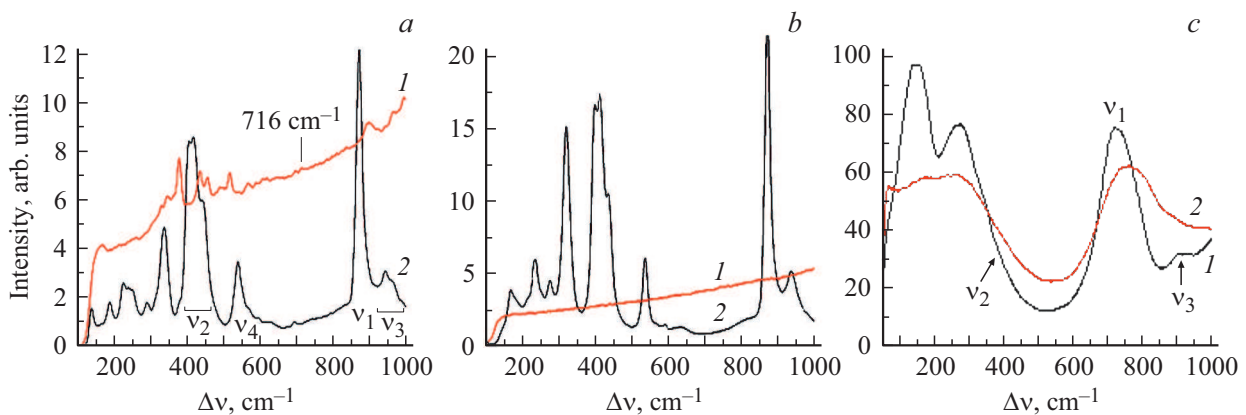


Рис. 5. КР-спектры ОП (1) и НП (2): $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (a), $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b), $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ (c).

Как и в предыдущих двух случаях микроскопия и электронография образца, полученного на основе $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$, показывают, что наночастицы порошка сильно агломерированы и аморфны (рис. 4). Значение ВЕТ поверхности наночастиц составляет $S_{sp} = 105.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Следовательно, средний размер частиц составляет $\sim 9.9 \text{ nm}$.

Рассмотрим КР-спектры объемных порошков (ОП) образцов $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ и НП на их основе (рис. 5). Известно, что КР-спектры соединений, содержащих группы SiO_4 с сильной ковалентной связью, позволяют получать информацию об изменении структуры в процессах плавления–кристаллизации [21]. Представляет интерес проследить за изменением КР-спектров силикатов в процессах испарения–отвердевания.

В кристаллах оксиапатита (пр. гр. $P63/m$, $Z = 1$) site-симметрия атомов $\text{Y}(\text{Gd},\text{La})_1 - 4f$, $\text{Ca} - 4f$, $\text{Y}(\text{Gd},\text{La})_2 - 6h$, $\text{Si}(\text{Ge}) - 6h$, $\text{O} - 6h$, $\text{O} - 12i$, $\text{O} - 2a$; $Z = 1$. Европий, замещающий атомы иттрия, гадолиния или лантана, может также занимать позиции $4f$ и $6h$. КР-спектр реальных кристаллов, содержащих примесь европия, а также НП, может отличаться от спектра идеальных кристаллов. Это отличие может быть обусловлено наличием структурных дефектов. Обозначены частоты ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 внутренних колебаний изолированных тетраэдров SiO_4 и GeO_4 .

Спектр аморфного НП, полученного испарением $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (рис. 5, a), показывает формирование структуры, несколько отличающейся от исходного поликристаллического образца. Расположение линий в спектре НП говорит о присутствии в нем в основном изолированных групп SiO_4 . В то же время появление в спектре частот в области $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует в пользу формирования в образце незначительной концентрации полимеризованных кремний-кислородных фрагментов [3,22]. Появление новой частоты при 716 cm^{-1} , относящейся, вероятно, к колебаниям мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, является индикатором процессов полимеризации [21]. В процессе полимеризации,

вероятно, участвует кислород $\text{O}(4)$ в позиции $2a$, не входящий в состав тетраэдров SiO_4 [3].

Наблюдается сдвиг частоты 138 cm^{-1} в высокочастотную область и исчезновение частот внешних колебаний изолированных комплексов SiO_4 (область $187\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$). Сдвиг линии при 337 cm^{-1} в высокочастотную область предположительно обусловлен увеличением величины силовой постоянной компоненты E_{2g} либрационного колебания комплекса SiO_4 . Частоты внутренних колебаний ν_2 , ν_1 и ν_3 также сдвигаются в высокочастотную область. Частота ν_4 , наоборот, сдвигается в низкочастотную область. Наблюдается относительное уменьшение интенсивностей линий при ν_1 и ν_2 . Эти эффекты в спектре могут быть вызваны объединением в нанобразце большого числа кислородных вакансий, возникающих при испарении микрообразца и последующего его отвердевания. Объединение вакансий приводит к нарушению трансляционной симметрии. Такое нарушение симметрии может быть также причиной уменьшения интенсивности линии при ν_1 [21].

Спектр аморфного НП, полученного испарением $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (рис. 5, b), имеет бесструктурную форму, отсутствуют характерные линии рассеяния. Это может быть также обусловлено нарушением трансляционной симметрии в НП и, следовательно, полным снятием запрета, который налагает закон сохранения квазимпульса. Вследствие этого разрешены фононы с любыми волновыми векторами. [22]. В то же время этот спектр очень похож на КР-спектр расплава $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [16].

В спектрах образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ и НП на его основе (рис. 5, c) отнесение линий проведено в соответствии с работой [23]. Линии частот внутренних колебаний тетраэдра GeO_4 по сравнению с линиями КР тетраэдра SiO_4 относительно широкие из-за большого числа кислородных вакансий вблизи GeO_4 [23]. Область частот при 268 cm^{-1} можно отнести к колебаниям связи $\text{La}-\text{O}$ и трансляциям тетраэдров GeO_4 . Эта область частично перекрывается с линией частоты ν_2 . Полоса частот с максимумом при 144 cm^{-1} включает трансляции и либрационные колебания групп GeO_4 . При переходе

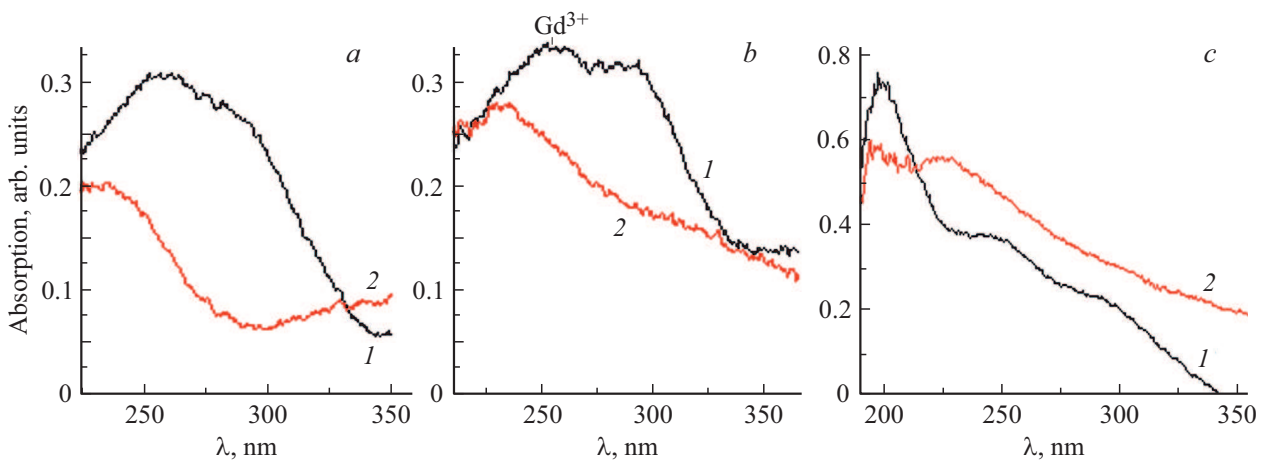


Рис. 6. Спектры поглощения ОП (1) и НП (2): $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (a), $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b), $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ (c).

от поликристаллического образца к аморфному НП наблюдается сдвиг частот ν_1 и ν_2 в высокочастотную, а ν_3 — в низкочастотную область. Частоты внешних колебаний сливаются в широкую полосу. Эти эффекты в спектре могут быть вызваны объединением в нанобразце большого числа кислородных вакансий, которые возникают при испарении поликристаллического образца [3] и большей степени разупорядочения структуры нанобразца по сравнению с ОП.

Рассмотрим изменение ширины запрещенной зоны E_g образцов при переходе от ОП к НП. На рис. 6 представлены спектры поглощения образцов ОП и НП. Для $\text{Ca}_2\text{Y}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ край поглощения расположен при ~ 347.5 nm, а для НП, полученного испарением этого силиката — при 294.5 nm (рис. 6, a). Следовательно, при переходе от ОП к НП величина E_g увеличивается от ~ 3.567 до ~ 4.209 eV. Край поглощения фосфоров обусловлен поглощением в полосе переноса заряда (состояние $4f^7 2p^{-1}$) аналогично $\text{Sr}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и наноморфному фосфору, полученному испарением ОП [3]. На рис. 6, b представлены спектры поглощения образцов $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и НП на основе этого люминофора. Для объемного фосфора край поглощения расположен при ~ 365 nm, что соответствует $E_g = 3.396$ eV. Полосу с максимумом при ~ 256 nm можно отнести к переходу $^8S \rightarrow ^5D$ иона Gd^{3+} [11]. В области границы поглощения образца имеется протяженный экспоненциальный хвост, так называемый хвост Урбаха, характерный для аморфных сред [24]. Хвост Урбаха позволяет дать только оценку величины границы поглощения. Край поглощения расположен при ~ 367 nm (~ 3.34 eV).

Рассмотрим изменение ширины запрещенной зоны E_g образцов германатов при переходе от ОП к НП. На рис. 6, в представлены спектры поглощения ОП $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ и НП на его основе. На спектре объемного образца имеются две полосы с максимумами при ~ 246 и 300 nm. Эти полосы обусловлены переходом

в состояние с переносом заряда для двух типов оптических центров, сформированных ионами Eu^{3+} , находящимися в позициях $4f$ и $6h$. Для $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ край поглощения расположен при ~ 343 nm, что соответствует $E_g = 3.61$ eV. В области границы поглощения НП имеется протяженный экспоненциальный хвост (хвост Урбаха), характерный для аморфных сред, который не позволяет дать оценку величины E_g .

Уровень переноса заряда в Eu^{3+} формирует потолок запрещенной зоны. Оптическое поглощение при этом включает p -состоянии кислорода, чувствительное к изменению окружения иона Eu^{3+} . Из спектров возбуждения ионов Eu^{3+} видно (рис. 7), что в объемных фосфорах максимум полосы возбуждения равен 270 nm ($\lambda_{em} = 614$ nm). Для нанофосфоров этот максимум расположен при $\lambda_{ex} < 260$ nm (рис. 8). Поэтому в объемных фосфорах уровень переноса заряда имеет меньшую энергию, чем в нанофосфорах. Край фундаментального поглощения в нанофосфорах должен быть расположен выше, чем в объемных фосфорах. Следовательно, наряду с различной стабильностью ближайших ионов кислорода O^{2-} , окружающих ион Eu^{3+} в объемных и нанофосфорах, можно говорить о небольшом изменении этого окружения в нанофосфоре. Окружение ионов европия может измениться из-за незначительной конденсации тетраэдров SiO_4 .

На рис. 7, a изображены спектры фотолуминесценции (ФЛ) люминофоров $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ и $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$. Наряду с узкими линиями свечения ионов Eu^{3+} имеются широкие полосы ($\lambda_{max} = 443$ nm), обусловленные свечением ионов Eu^{2+} (переход $4f^6 5d \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$). Широкие полосы имеют слабую структуру, которая, вероятно, обусловлена взаимодействием $4f^6$ - и $5d$ -электронов [25]. Поскольку ион Eu^{3+} при замещении Y(Gd) занимает в структуре силикатов две кристаллографические позиции $4f$ и $6h$, то Eu^{3+} формирует два типа оптических центров. Спектры являются суммарными спектрами люминесценции этих двух центров.

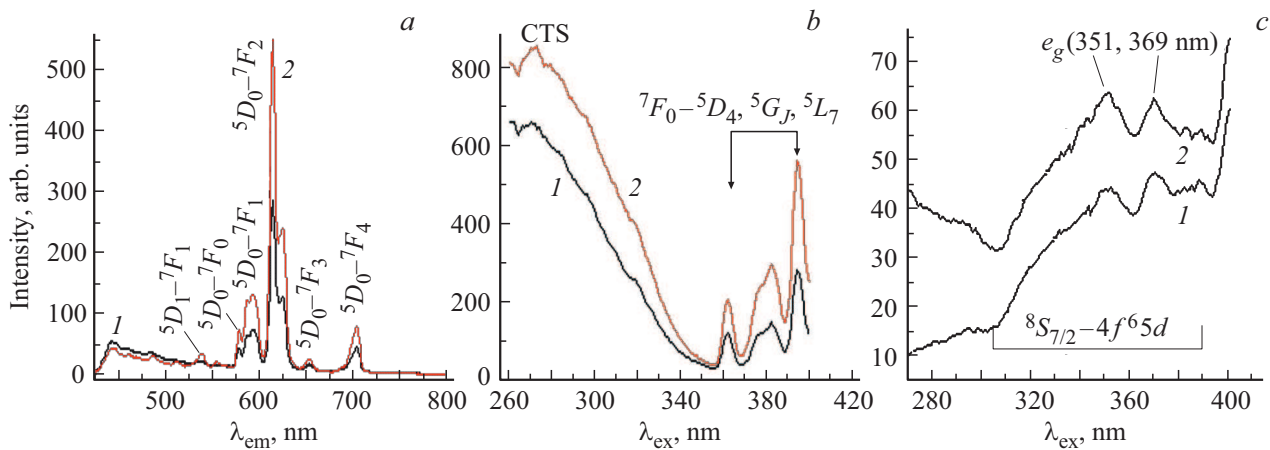


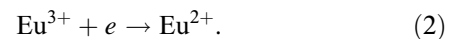
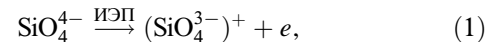
Рис. 7. Спектры ФЛ и ВФЛ $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (1) и $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (2): спектры ФЛ образцов 1, 2 (a); спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) (b) и ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$) образцов 1, 2 (c).

Механизм образования ионов Eu^{2+} может быть, по-нашему мнению, аналогичен изложенному в работах [3,26–28]. При синтезе поликристаллов $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{Gd})_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ в процессе высокотемпературного обжига смеси исходных компонентов в формируемом оксиапатите в позиции $4f$ происходит образование вакансий $V_{\text{Ca}}^{\parallel}$. Вакансии $V_{\text{Ca}}^{\parallel}$ передают свой отрицательный заряд двум ионам Eu_Y^{3+} или $\text{Eu}_{\text{Gd}}^{3+}$. Это приводит к образованию Eu^{2+} . Поэтому химическую формулу образцов следует записывать в виде $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{Gd})_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, где δ — кислородная нестехиометрия. В структуре апатита ионы Eu^{2+} формируют также два типа оптических центров в позициях $6h$ и $4f$ [26]. Спектры свечения этих двух центров является суммарными спектрами, образуя указанные широкие полосы.

В спектрах возбуждения (ВФЛ) объемных фосфоров (рис. 7, b) для $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ имеются полосы CTS и линии, обусловленные переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, 5G_2 , 5L_7 . Для $\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$ спектры ВФЛ (Eu^{2+}) различаются в интервале длин волн 260–305 nm (рис. 7, c). Для люминофора $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ в указанном интервале длин волн наблюдается увеличение интенсивности поглощения в отличие от люминофора $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$. Широкие полосы в интервале 305–390 nm обусловлены переходом с уровня $4f^7({}^8S_{7/2})$ на e_g -уровень $5d$ -состояния ионов Eu^{2+} . На указанных широких полосах для обоих люминофоров имеются два максимума при ~ 351 и 369 nm , обусловленные, вероятно, снятием вырождения уровня e_g . Это указывает на достаточно сильное взаимодействие между $4f^6$ -электронами и $5d$ -электроном.

На рис. 8 изображены спектры ФЛ и ВФЛ нанофосфоров, полученных испарением образцов $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ и $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$. Спектры ФЛ представляют собой широкие полосы, обусловленные свечением ионов Eu^{2+} . Излучение ионов Eu^{3+} почти потушено (рис. 8, a–c). Заметная интенсивность

люминесценции ионов Eu^{3+} наблюдается только для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$. Спектр, изображенный на рис. 8, b, записан для нанолуминофора, полученного ИЭП образца $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ в атмосфере аргона. Интенсивность переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ в этом спектре значительно меньше, чем для аналогичного образца, но полученного испарением в вакууме (рис. 8, a), а интенсивность свечения ионов Eu^{2+} больше. Можно предположить, что дополнительно образуются ионы Eu^{2+} в нанобразцах за счет радиационного восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Подобная редукция при воздействии ионизирующего излучения (α , β , γ , рентгеновское и лазерное излучение) возможна в соединениях, содержащих группы MO_4 ($M = \text{Si}, \text{B}, \text{Al}, \text{P}$) [29,30]. Механизм этого процесса может быть следующий. Электрон высвобождается из тетраэдра SiO_4^{4-} за счет разрыва связи $\text{Si}-\text{O}$ в процессе ИЭП. Возникает состояние $(\text{SiO}_4^{3-})^+$ [31]. Освобожденный электрон захватывается ионами Eu^{3+} , являющимися электронными ловушками [32], Eu^{3+} восстанавливается до Eu^{2+} . Следовательно, возможны следующие реакции:



Для нанофосфора, полученного на основе $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, интенсивность переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ также низкая. В тоже время интенсивность свечения ионов Eu^{2+} увеличивается в нанофосфоре по сравнению с интенсивность ионов Eu^{2+} в объемном образце. Следовательно, в этом нанобразце также происходит восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$.

Интенсивность свечения ионов Eu^{2+} почти одинакова для $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ и нанолуминофора, полученного на его основе в вакууме (рис. 7, a и 8, a). Свечение ионов Eu^{3+} в нанобразце значительно потушено. Вероятно, в образце восстановление $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ почти

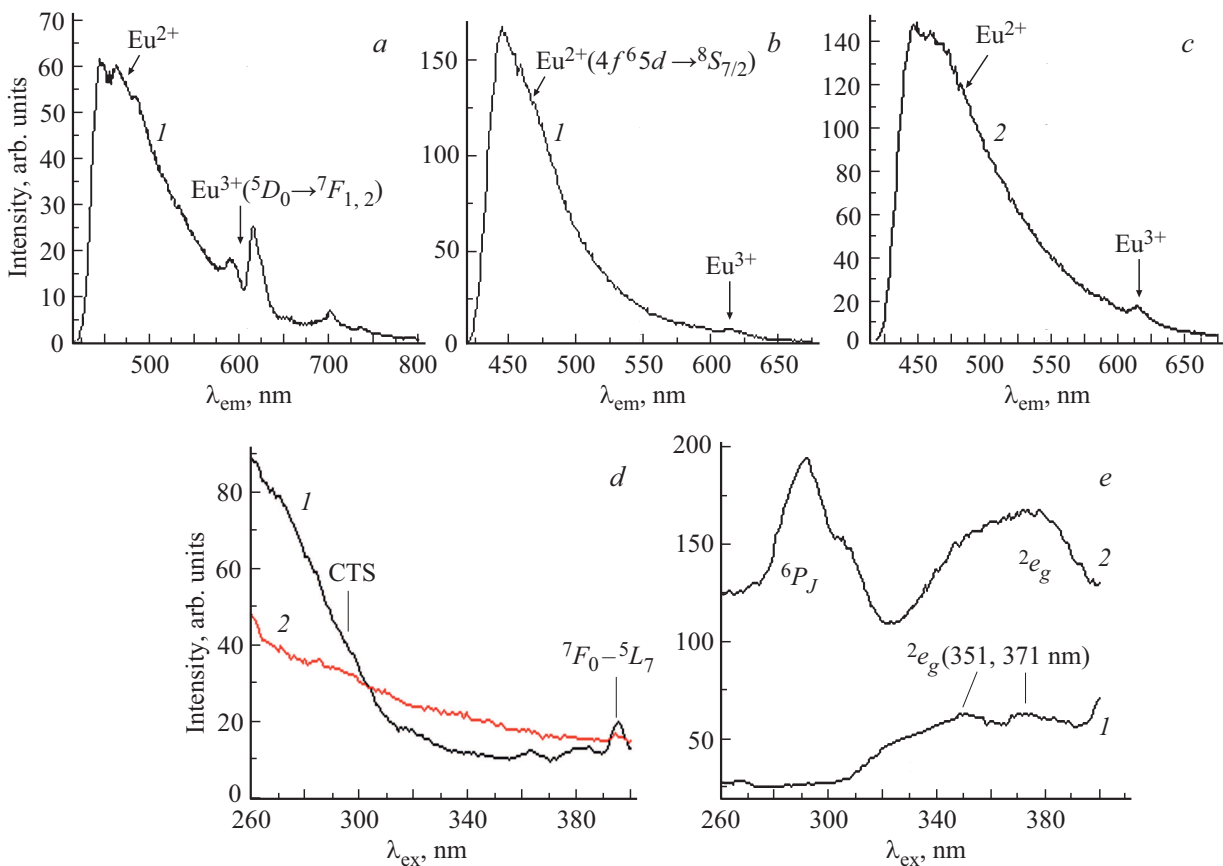


Рис. 8. Спектры ФЛ и ВФЛ нанофосфоров, полученных на основе $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (1) и $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (2): спектры ФЛ образцов 1, 2 (а–с); спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) (d) и ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$) образцов 1, 2 (e).

не происходит. Малый выход ФЛ ионов Eu^{3+} можно объяснить с помощью конфигурационной диаграммы в модели Декстера–Клика–Рассела [33]. Таким образом, восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ зависит не только от атмосферы, в которой происходит испарение, но и от состава исходных объемных образцов.

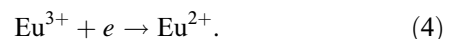
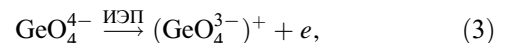
Сравнивая соответствующие величины λ_{max} можно заметить, что при переходе ОП → НП наблюдается небольшой красный сдвиг λ_{max} . Этот сдвиг можно объяснить увеличением ковалентности связи $\text{Eu}^{2+} - \text{O}$ в оптических центрах нанообразцов [34].

Рассмотрим спектры ВФЛ нанофосфоров. В этих (рис. 8, d) для $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ линии, обусловленные переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, 5G_J , 5L_7 , имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению со спектрами ВФЛ объемных фосфоров (рис. 7, b). Это подтверждает относительно небольшое число ионов Eu^{3+} , участвующих в процессе люминесценции.

Для нанообразца на основе $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ спектр ВФЛ Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$) почти такой же, как для объемного образца. Для нанообразца на основе $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ уровень 2e_g становится вырожденным и возникают дополнительные полосы возбуждения в области 260–320 nm (рис. 8, e). Эти полосы, вероятно, соответствуют переходам ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ иона

Eu^{2+} . Следовательно, при переходе ОП → НП поле лигандов вокруг Eu^{2+} изменяется. Это может быть обусловлено (как сказано выше) нарушением трансляционной симметрии в НП. Ослабляется связь 4f- и 5d-электронов. Возникает вырождение уровня 2e_g . Ион Eu^{2+} из состояния 6P_J безызлучательно релаксирует в состояние 2e_g , из которого и происходит люминесценция. Для нанообразца на основе $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ поле лигандов вокруг Eu^{2+} почти не изменяется.

На рис. 9, a, b представлены спектры ФЛ и ВФЛ люминофора $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$. Ионы Eu^{3+} образуют два типа оптических центров при $\lambda_{\text{max}} = 577.4$ и 578 nm . Для нанообразца на основе $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ спектр ФЛ существенно изменяется (рис. 9, c). Возникает свечение в интервале 450–750 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), обусловленное ионами Eu^{2+} . Механизм образования ионов Eu^{2+} , по нашему мнению, аналогичен таковому для нанофосфоров на основе силикатных образцов (реакции 1, 2). Радиационное восстановление $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ согласно реакциям (3) и (4)



Сравнивая рис. 8, a–c и рис. 9, c, можно заключить, что в НП, полученном испарением германата, степень вос-

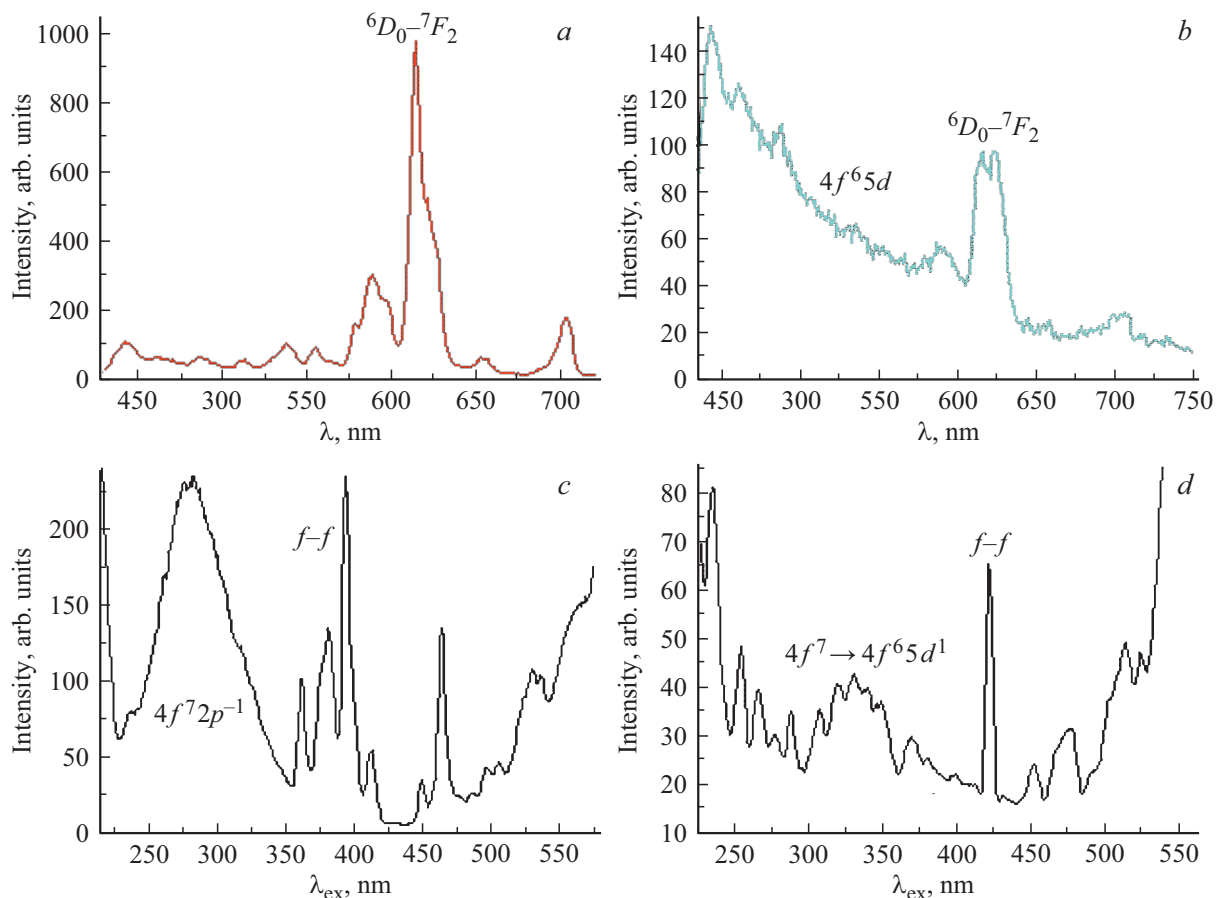


Рис. 9. Спектры ФЛ $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ (a), НП (b) и спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) $\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ (c), НП ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$) (d).

становления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} относительно меньше, чем в НП, полученном при ИЭП силикатов. Электрон высвобождается из тетраэдра GeO_4^{4-} за счет разрыва связи $\text{Ge}-\text{O}$ в процессе ИЭП и захватывается электронными ловушками (ионы Eu^{3+}). Можно предположить, что различие в степени восстановления ионов Eu^{3+} обусловлено различием высвобождения электронов при разрыве связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Ge}-\text{O}$, а также характеристиками электронных ловушек в силикатных и германатных нанобразцах. В результате этого цвет свечения нанолюминофоров, полученных на основе силикатов становится синим, а полученного на основе германата — белым.

Спектр свечения ионов Eu^{2+} , изображенный на рис. 9, c, разложен на две компоненты Гаусса (на рис. 9, c не изображены) с $\lambda_{\text{max}} = 455.4$ и 582.2 nm . Следовательно, ион Eu^{2+} образует два типа оптических центров, вероятно, в позициях $4f$ и $6h$. На рис. 9, d изображен спектр ВФЛ нанолюминофора ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$). В спектре наблюдаются широкая полоса (переход $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ ионов Eu^{2+}) и линии, соответствующие $f-f$ переходам ионов Eu^{3+} . Вид спектра возбуждения указывает на резонансное взаимодействие ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} .

На спектр ФЛ Eu^{2+} накладывается излучение ионов Eu^{3+} . Для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ наиболее интенсивные

линии наблюдаются при 615 и 623 nm. Для объемного образца линии этого перехода наблюдаются при 613 и 620 nm. Известно, что электрический дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является сверхчувствительным к Site-симметрии иона Eu^{3+} в оптическом центре. Сдвиг линий перехода в НП в сторону большей энергии и перераспределение их относительных интенсивностей указывает на некоторое искажение локального окружения ионов Eu^{3+} в нанофосфоре по сравнению с ОП, вероятно, из-за объединения в нанобразце большого числа кислородных вакансий, которые возникают в процессе ИЭП. Наложение излучения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} дает белое свечение люминофора с цветовыми координатами $x = 0.313$, $y = 0.320$.

4. Заключение

Разработан способ получения новых сложноксидных нанолюминофоров. Получены новые наноаморфные люминофоры путем испарения электронным пучком в вакууме или атмосфере аргона красно-оранжевые кристаллофосфоры составов $\text{Ca}_2M_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ ($M = \text{Y}$, Gd) и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$. Предположительно обнаружено восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в электронном

пучке за счет разрыва связи Si(Ge)—O в тетраэдрах SiO₄ и GeO₄ в процессе испарения образцов и захвата высвободившегося электрона ионами Eu³⁺. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики поликристаллических фосфоров Ca₂M₈(SiO₄)₆O₂:Eu (M = Y, Gd), Ca₂La₈(GeO₄)₆O₂:Eu и полученных на их основе наноморфных фосфоров. Установлено, что при переходе от объемного образца Ca₂Y_{8(1-x)}Eu_{8x}(SiO₄)₆O₂ к НП величина E_g увеличивается. Обнаружена модификация КР-спектров при уменьшении частиц образцов от объемного до наноразмерного состояния. Полученные нанофосфоры при ИЭП силикатов РЗЭ имеют синее свечение, а на основе германата — белое.

Список литературы

- [1] S.Y. Raghvendra, K.D. Ranu, M. Kumar, A.C. Pande. *J. Lumin.* **129**, 1078 (2009).
- [2] R.N. Bhargava, V. Chhabra, B. Kulkarni, J.V. Veliadis. *Phys. Status Solidi b* **210**, 621 (1998).
- [3] M.G. Zuev, S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, I.V. Baklanova, A.A. Vasin. *J. Solid State Chem.* **218**, 164 (2014).
- [4] C. Li, A. Lagriffoul, R. Moncorge, J.C. Souriau, C. Borel, Ch. Wyon. *J. Lumin.* **62**, 157 (1994).
- [5] M.D. Chambers, P.A. Rousseve, D.R. Clarke. *J. Lumin.* **129**, 263 (2009).
- [6] N. Xiumei, L. Jun, L. Zhe, Q. Xiwei, L. Mingua, W. Xiaoqiang. *J. Rare Earths* **26**, 904 (2008).
- [7] G.S. Rama Raju, H.C. Jung, J.Y. Park, B.K. Moon, R. Balakrishnaiah, J.H. Jeong, J.H. Kim. *Sensors Actuators B* **146**, 395 (2010).
- [8] Meidan Que, Zhipeng Ci, Yuhua Wang, Ge Zhu, Yurong Shi, Shuangyu Xin. *J. Lumin.* **144**, 64 (2013).
- [9] S. Qi, Y. Huang, T. Tsuboi, W. Huang, H.J. Seo. *Opt. Mater. Express* **4**, 396 (2014).
- [10] J.K. Han, M.E. Hannah, A. Piquette, J. Micone, G.A. Hirata, J.B. Talbot, K.C. Mishra, J. McKittrick. *J. Lumin.* **133**, 184 (2013).
- [11] B. Chu, C. Guo, Q. Su. *Materials Chem. Phys.* **84**, 279 (2004).
- [12] C. Peng, G. Li, Z. Hou, M. Shang, J. Lin. *Mater. Chem. Phys.* **136**, 1008 (2012).
- [13] K.-Y. Yeh, C.-C. Yang, W.-R. Liu, M.G. Brik. *Opt. Mater. Express* **6**, 418 (2016).
- [14] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Bin-Siang Tsai, Yu-Chung Chen, Yu-Feng Lin. *J. Alloys Comp.* **416**, 199 (2006).
- [15] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, M.G. Zuev. Production of complex metal oxide nanopouders using pulsed electron beam in low-pressure gas for biomaterials application. Ch. 2. In: *Engineering of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials. V. 2.* / Ed. A. Grumezescu. Elsevier (2016).
- [16] S. Thomas. *Silicate and Aluminate Based Dielectric Ceramics for Microwave Communication / Under the guidance and supervision of Dr. M.T. Sebastian (Supervisor).* National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (CSIR), Thiruvananthapuram (2010).
- [17] С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров. *Физическая адсорбция.* ГИИЛ, М. (1948). Т. 1. 784 с.
- [18] Powder Diffraction File ICDD PDF-4 PDF2007 card 00-029-0320 Smith, McCarthy. Penn State University, University Park, (1976) Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid.
- [19] Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter Vol. 7G / Eds: K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1974).
- [20] L.-M. Peng, S.L. Dudarev, M.J. Whelan. *High Energy Electron Diffraction and Microscopy.* Oxford University Press (2004).
- [21] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин, А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой. *ФТТ* **54**, 8, 1533 (2012).
- [22] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. *Коллебательные спектры сложных окислов.* Наука, Л. (1975). 296 с.
- [23] Evelyn Rodríguez-Reyna, Antonio F. Fuentes, Mirosław Maczka, Jerzy Hanuza, Khalid Boulahya, Ulises Amador. *Solid State Sci.* **8**, 168 (2006).
- [24] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Ю.В. Шапова. *ФТТ* **42**, 2, 224 (2000).
- [25] F.M. Ryan, W. Lehmann, D.W. Feldman, J. Murphy, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol. **121**, 1475 (1974).
- [26] M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin. *J. Solid State Chem.* **184**, 52 (2011).
- [27] Cuimiao Zhang, Jun Yang, Cuikun Lin, Chunxia Li, Jun Lin. *J. Solid State Chem.* **182**, 1673 (2009).
- [28] Jian Chen, Yan-gai Liu, Haikun Liu, Dexin Yang, Hao Ding, Minghao Fang, Zhaohui Huang. Cite this: *RSC Adv.* **4**, 18234 (2014).
- [29] Manveer Singh, P.D. Sahare, Pratik Kumar, Shaila Bahl. Columbia International Publishing. *J. Lumin. Appl.* **3**, 1 (2016).
- [30] E. Malchukova, B. Boizot. *Mater. Res. Bull.* **45**, 1299 (2010).
- [31] А.Ф. Зацепин, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, В.Ю. Яковлев, С.О. Чолах. *ФТТ* **51**, 3, 437 (2009).
- [32] Ryosuke Yokota. *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** 129 (1967).
- [33] G. Blasse, A. Bril. *Philips Techn. Rev.* **31**, 304 (1970).
- [34] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **104**, 239 (2003).

Редактор Д.В. Жуманов