

16,10,08

## Сравнительный анализ спектральных оптических свойств $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$ монокристалла и нанокристаллического образца

© В.В. Баковец, М.С. Тарасенко, Р.Е. Николаев, Т.Д. Пивоварова, И.В. Юшина,  
А.А. Рядун, И.П. Долговесова, Н.Г. Наумов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 21 июня 2024 г.

В окончательной редакции 19 июля 2024 г.

Принята к публикации 28 июля 2024 г.

Образцы монокристаллов получены выращиванием из разработанного расплава-растворителя  $Li_6Gd(BO_3)_3 + Gd_2O_3 + Eu_2O_3$  на затравку кристаллика  $C-Gd_2O_3$  при температуре  $1145^\circ C$ . Наноструктурированный порошковый образец был получен золь-гель методом из водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$  с осадителем  $Na(OH)$  при дисперсном распылении этих прекурсоров. Полученные образцы  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  исследованы методом рентгеновской дифрактометрии для подтверждения образования кубической фазы  $C-Gd_2O_3$ , для определения размеров нанокристаллитов (59 nm) и их деформационных напряжений (0.06%). Сравнительный анализ спектров фотолюминесценции и диффузного отражения монокристаллического и нанокристаллического образцов показал, что при изменении энергии возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) по ряду 250, 280 и 300 nm низкоэнергетические полосы ФЛ 620 и 710 nm уменьшаются по интенсивности относительно основной полосы ФЛ 611 nm для обоих видов образцов. Для низкоэнергетической линии возбуждения ФЛ 300 nm высокоэнергетические полосы ФЛ 595, 550, 480, 470 и 420 nm монокристалла увеличиваются по интенсивности относительно полосы 611 nm. Исследование спектров диффузного отражения показало, что переносы зарядов через энергетическую щель при формировании ФЛ не прямые и осуществляются с участием фононов энергией 0.29 eV для объемной части монокристалла при  $E_{g_0} = 3.97$  eV и для его нарушенного поверхностного слоя 0.26 eV при  $E_{g_0} = 3.59$  eV. Еще большая энергия фононов 0.49 eV наблюдается для нанокристаллического образца при  $E_{g_0} = 2.00$  eV, что связано с большой удельной площадью границ раздела кристаллитов для нанокристаллического образца.

**Ключевые слова:** кубический оксид гадолиния, монокристалл и нанокристаллы, фотолюминесценция  $Eu^{3+}$ , диффузное отражение, перераспределение энергии излучения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58791.160

### 1. Введение

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), легированные ионами  $Eu^{3+}$ , являются эффективными люминофорами красной области излучения [1–3]. Наиболее приемлемыми для этих целей, с точки зрения доступности и стоимости, в современной технике являются оксиды  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ , причем интенсивность фотолюминесценции (ФЛ)  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  заметно выше. В современной технике широко используют порошкообразные люминофоры, например,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  различной степени дисперсности. Получение определенной дисперсности может несколько повысить эффективность люминофоров. Понятно, что этот подход приводит к изменению удельной поверхности кристаллитов порошкового образца. В результате состав поверхности кристаллитов обычно имеет повышенную активность к адсорбции как элементов матричного материала, так и примесей внешней среды. Это в свою очередь отражается на цветовых и яркостных характеристиках люминофора. Научно обоснованное понимание природы процессов

ФЛ усложняется тем, что в кубической модификации матрицы  $C-Gd_2O_3$  пр.гр.  $Ia-3$  (JCPDS 86-2477) катионы распределяются в двух разных позициях в катионной подрешетке: центросимметричной инверсионной  $C_{3i}(S_6)$  и нецентросимметричной  $C_2$  [4,5]. Было отмечено, что в этой решетке теоретическое соотношение катионов в позициях  $C_2$  (24d) и  $C_{3i}$  (8b) равно 3. Причем катионы в позиции  $C_2$ , находясь в нецентросимметричном окружении, очень чувствительны к искажению кристаллического поля окружения, а катионы в позиции  $C_{3i}$  в идеальной решетке не чувствительны к искажению кристаллического поля окружения. В результате спектры их ФЛ могут несколько изменяться по длинам волн вершин полос излучения, и могут сильно изменяться по интенсивности. Позиции  $C_2$  катионов трудно дифференцируются от катионов, находящихся на дефектной поверхности кристаллитов. В этом смысле в монокристаллическом образце идентификация полос ФЛ в его объеме будет избавлена от влияния поверхностных явлений. Крупные монокристаллы  $Gd_2O_3$  могут использоваться в качестве оптических элементов в современной физике элемен-

тарных частиц, а также в планарной технологии в оптических и электронных интегральных устройствах в качестве базовых подложек. Это связано с уникальными диэлектрическими и оптическими параметрами этого материала. К сожалению, воспользоваться методом Чохральского и другими, используемыми для выращивания крупных кристаллов из расплава, для  $Gd_2O_3$  не удается из-за высокой температуры их плавления  $\sim 2340^\circ C$  и наличия фазовых превращений [6].

Недавно были получены относительно большие (1–2 см) монокристаллы  $Ln_2O_3:Ln^{3+}$  с большой пропускной способностью в оптическом диапазоне выращиванием по методу Чохральского из раствора-расплава [7–9,10,11] при относительно низкой температуре в интервале  $1200–1300^\circ C$ . Однако монокристаллы  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  не были выращены из-за отсутствия оптимального состава растворителя. Оптимизация состава раствора расплава  $Li_6Gd(BO_3)_3-Gd_2O_3$ , легированного ионами  $Eu^{3+}$  [1,12], позволила вырастить монокристаллы размером до 2 см. Целью настоящей работы является сравнительный анализ оптических спектров ФЛ и диффузного отражения монокристаллов и нанодисперсных порошковых образцов эффективного люминофора  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$ .

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы  $C-Gd_2O_3$ , легированные  $Eu^{3+}$ , были выращены с использованием низкоградиентного метода Чохральского из расплава  $Li_6Gd(BO_3)_3$ , что подробно описано в работах [1,7,8,12]. В процессе синтеза брали в стехиометрическом соотношении  $Li_2CO_3$ ,  $H_3BO_3$  и  $Gd_2O_3$  в количестве, необходимом для получения 300 г  $Li_6Gd(BO_3)_3$ . Синтез растворителя проводили в платиновом тигле в две стадии. На первом этапе тигель с прекурсорами помещали в муфельную печь и нагревали на воздухе со скоростью  $5 \text{ deg/h}$  до достижения температуры  $400^\circ C$ . После выдержки при  $400^\circ C$  в течение 24 h печь постепенно охлаждали до комнатной температуры. На второй стадии синтеза тигель переносили в печь с инертной атмосферой ( $Ar \geq 99.98\%$ ) и нагревали до  $1000^\circ C$  со скоростью  $40 \text{ deg/h}$ . Тигель с расплавом выдерживали при  $1000^\circ C$  в течение 24 h, а затем охлаждали до комнатной температуры. Порошки  $Gd_2O_3$  и  $Eu_2O_3$  загружали в тигель с  $Li_6Gd(BO_3)_3$  в количестве, необходимом для получения 20 mol% избытка оксидов, относительно бората-растворителя, и для получения общего соотношения  $Gd:Eu$  в расплаве, равным 99:1. Предварительно подготовленный тигель с раствором расплава помещали в камеру с аргоном для выращивания кристалла и нагревали до  $1145^\circ C$  со скоростью  $60 \text{ deg/h}$ . Для обеспечения гомогенизации расплав выдерживали при  $1145^\circ C$  в течение 72 h. Монокристалл  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  был выращен при температуре  $1145^\circ C$  на затравке (маленький кристаллик  $C-Gd_2O_3$ ), ориентированной перпендикулярно к естественной гра-

ни (211). Полированные пластины, вырезанные из этих кристаллов, имели толщину 1 mm [12]. Фактическая концентрация ионов европия 1.1 mol% в выращенном монокристалле была определена методом химического анализа. Согласно данным элементного анализа, количество  $Li$  и  $B$ , образующих растворитель  $Li_6Gd(BO_3)_3$  в выращенных кристаллах, не превышает  $10^{-5} \text{ wt}\%$ . По данным дифрактометрии выращенный монокристалл  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  имеет кубическую структуру биксбиита.

Для получения наноструктурированных люминофоров на основе  $C-Gd_2O_3$ , легированного ионами  $Eu^{3+}$ , был использован золь-гель метод [13]. В качестве реагентов в работе использовали полученные из соответствующих оксидов нитраты  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  с содержанием основных компонентов не менее 99.9%. Концентрация  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  выбиралась из расчета содержания  $Eu^{3+}$  3.5 mol% в твердом растворе оксидов. Для получения прекурсоров гидроксидов использовали 0.2M растворы нитратов, соответствующие вышеуказанным в процентном соотношении составам оксидов. В качестве осадителя использовали двукратный мольный избыток раствора  $NaOH$  марки „осч“ в бидистиллированной воде. Методические детали синтеза представлены ранее в работе [13] и предыдущих работах авторов.

Полученный осадок гидроксидов отмывали до нейтрального значения pH промывных вод, высушивали на воздухе в термостатированной камере и затем отжигали в муфельной печи при  $1200^\circ C$ . Химический анализ состава продукта показал отношение атомов  $Eu/Gd = 4.5 \text{ mol}\%$ . Повышенное содержание  $Eu^{3+}$ , относительно исходного количества (3.5 mol%) в золь-гель процессе, вероятно, связано с меньшей скоростью гидролиза  $Gd(NO_3)_3$  и недостаточностью времени полного созревания продукта в растворе. Полученные нанокристаллические образцы  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  имели кубическую структуру биксбиита.

Рентгенофазовый анализ структуры и размеров кристаллитов образцов осуществляли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон  $5–70^\circ 2\theta$ , шаг  $0.03^\circ$ , накопление 2 s).

Спектры люминесценции изучали с использованием флуоресцентного спектрометра Cary Eclipse фирмы VARIAN, длины волн возбуждения 250, 280 и 300 nm. Минимальный шаг детектора 0.1 nm. Спектральное разрешение 0.1 nm. Спектры возбуждения ФЛ не нормировались.

Спектры диффузного отражения (DR)  $R_d = f(\lambda)$  порошков регистрировали стандартным методом с помощью спектрофотометра UV-3101PC фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн  $\lambda$  от 240 до 800 nm. Точность калибровки оси длин волн  $\pm 0.3 \text{ nm}$  для UV и видимого диапазона; воспроизводимость значений длин волн  $\pm 0.1 \text{ nm}$ . Погрешности измерений, связанные с рассеянием света, составляли 0.01%. В качестве эталона сравнения использовали  $BaSO_4$ . По спектрам DR порошков рассчитывали оптическое поглощение образцов в

относительных единицах с помощью классической функции Кубелки–Мунка (К–М) [14] и находили ширину запрещенной зоны  $E_g$  с использованием построения графика Таука (Таус) согласно следующему уравнению [15]

$$[F(R_d)hv] = [(1 - R_d)^2 / (2R_d)hv] = C(hv - E_g)^n, \quad (1)$$

где  $R_d$  — величина оптического отражения образца по отношению к отражению эталона,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота волны отраженного света,  $C$  — константа,  $n$  — показатель степени.

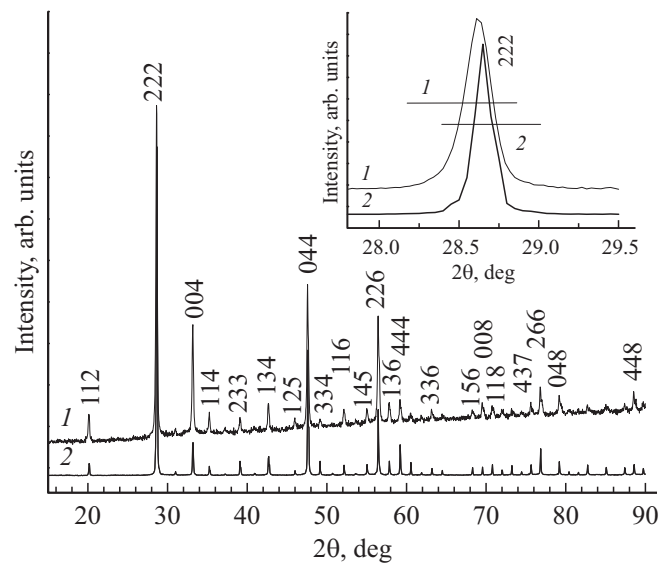
### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов нанокристаллического порошка и монокристалла

Дифрактограммы соответствуют кубической модификации  $C-Gd_2O_3$  пр.гр. (Ia-3) (PDF № 86-2477). Параметр элементарной решетки нанопорошка, полученного золь-гель методом,  $a = 10.826 \text{ \AA}$  (стандартное отклонение  $S_a = 0.01$ ) и для микронного порошкового образца, полученного измельчением монокристалла  $a = 10.8106 \text{ \AA}$  [12], что соответствует фазе  $C-Gd_2O_3$  (JCPDS card 12-0797). Во вставке показаны в сравнении интенсивности рефлекса плоскости (222) обоих образцов. Моноклинной фазы не было обнаружено, так как метастабильная кубическая фаза стабилизируется присутствием ионов  $Eu^{3+}$  [16,17]. Горизонтальные полоски на уровне полувысоты каждого рефлекса ясно показывают большую ширину для нанокристаллического образца. Расчет величин области когерентного рассеяния по методу Холла–Вильямсона [18] дал усредненное значение размера наночастиц  $59 \pm 5 \text{ nm}$  и деформационную составляющую 0.06%. Эти факты означают, что для нанокристаллического образца удельная площадь поверхности значительно больше, чем для микрокристаллического, полученного дроблением монокристалла и, соответственно, содержит большее количество деформированных узлов решетки, в частности и на поверхности частиц.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ монокристаллов и нанопорошков  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$ .

Спектры люминесценции при энергиях возбуждения 250 и 280 nm (4.96 и 4.43 eV соответственно) практически не изменяются. При возбуждении на линии 300 nm (4.13 eV) для монокристалла значительно усиливается интенсивность полос 420 nm перехода  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  и 470 nm перехода  $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$  (см. вставку на рис. 2, g). Интенсивность полос 480 nm перехода  $^5D_2 \rightarrow ^7F_j$  и 550 nm —  $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$  значительно увеличивается относительно интенсивности полосы 611 nm перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Очевидно, что для линии возбуждения ФЛ 300 nm происходит уменьшение энергии излучательного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , полоса 611 nm



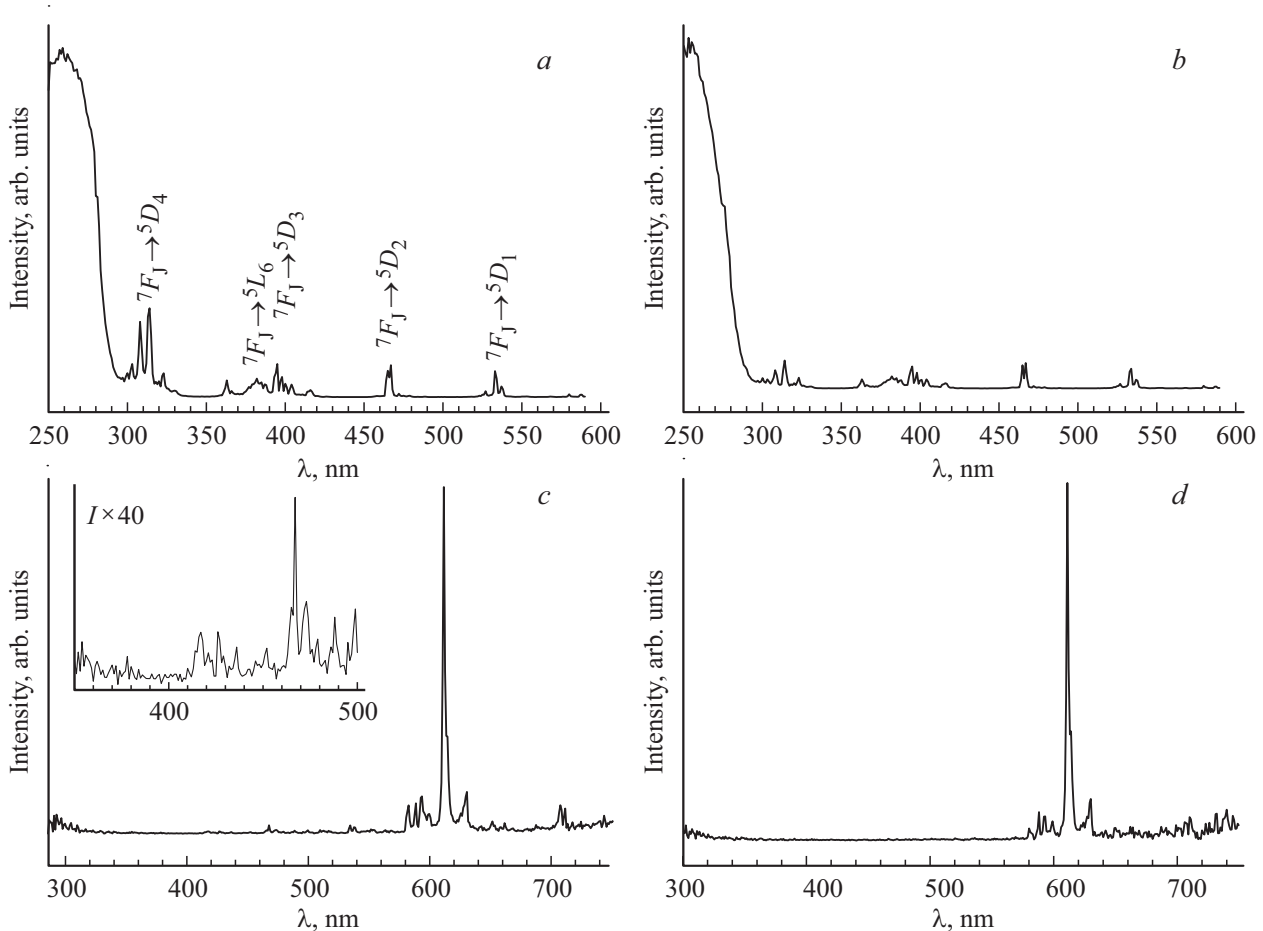
**Рис. 1.** Дифрактограмма образцов нанокристаллического порошка  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  (4.5 mol%) — 1 и измельченного монокристалла до частиц микронного размера  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  (1 mol%) — 2. Во вставке отрезки 1 и 2 обозначают полувысоту рефлексов (222).

(рис. 2, a, b). Для нанокристаллического образца высокоэнергетические полосы не наблюдаются, вероятно, из-за сильного рассеяния энергии возбуждения на поверхности нанокристаллов. Характерно, что яркость свечения нанокристаллического образца существенно ниже яркости ФЛ монокристалла, для которого отсутствует рассеяние энергии возбуждения и излучения на границах нанокристаллитов. Особенно четко это наблюдается в высокоэнергетической области 300–400 nm спектра ФЛ (рис. 2, f, h).

Характер перераспределения энергий возбуждения ФЛ по излучательным переходам можно проанализировать по изменению соотношений полос ФЛ с базовой интенсивной полосой 611 nm при изменении энергии возбуждения по ряду линий 250, 280 и 300 nm.

На рис. 3 представлены расчеты величин  $I_{611}/I_\lambda$  отношений интенсивностей полос ФЛ к интенсивности базовой полосы 611 nm.

Для монокристаллического образца в центре и на краю кристалла отношения интенсивностей полос  $I_{611}/I_{593}$  и  $I_{611}/I_{630}$  практически остаются равными при энергиях возбуждения 250 и 280 nm. Это указывает на хорошую воспроизводимость электронной структуры и, следовательно, хорошую однородность монокристалла по его объему. При уменьшении энергии возбуждения до 300 nm отношения  $I_{611}/I_{470}$  и  $I_{611}/I_{550}$  уменьшаются на величину более методической погрешности 5% (рис. 3, c) и симбатно со значительным уменьшением интенсивности полосы  $I_{611}$  (см. рис. 2, a). При переходе к следующей полосе излучения 710 nm отмечается рост отношений  $I_{611}/I_{710}$  для всех энергий возбуждения 250,



**Рис. 2.** Спектры возбуждения (*a, b*) (для полосы ФЛ 611 нм) и спектры ФЛ (*c–g*) для спектральных линий возбуждения 250, 280 и 300 нм (*(c, d)*, *(e, f)* и *(g, h)* соответственно) для монокристалла (*a, c, e, g*) и наноструктурированного образца (*b, d, f, h*). Во вставках представлены спектры ФЛ в области малых длин волн.

280 и 300 нм, причем в большей степени для энергий возбуждения 250 и 300 нм. При энергиях возбуждения 280, и особенно 300 нм, интенсивность излучения полосы 611 нм приближается к очень малым значениям (рис. 2, *a, b*).

Для нанокристаллического образца характер изменения соотношений интенсивностей полос ФЛ в области 611–710 нм практически аналогичен этим изменениям для монокристалла. Однако отношение интенсивностей полос 611 и 620 нм заметно уменьшается, что означает увеличение интенсивности полосы 620 нм. Полосы области высоких энергий излучения не проявляются на фоне шумов (вставки *b, d, f, h* рис. 2), что, вероятно, связано с влиянием дефектности большой совокупности границ раздела нанокристаллического порошка на спектры ФЛ.

Характерной особенностью изменения отношений интенсивности полос ФЛ к интенсивности полосы 611 нм для монокристалла является увеличение отношений для области низкоэнергетических полос излучения 620 и 710 нм и уменьшение отношений интенсивностей полос в области высших энергий 420, 470, 480 и 550 нм при относительно низкой энергии возбуждения 300 нм.

Причем интенсивности этих полос излучения явно увеличиваются. Это возможно только при участии фононов в переносе зарядов.

При изучении дифрактограмм образцов установлена большая дефектность нанокристаллического образца (рис. 1, вставка). Известно, что повышение дефектности кристаллических структур сопровождается усложнением фоннного спектра и повышением суммарной энергии составляющих его фононов.

Представляется, что исследование спектров DR от поверхности монокристалла и порошкового нанокристаллического образца могут установить участие фононов в переносе зарядов. На рис. 4 представлены спектры DR монокристалла (рис. 4, *a, b*) и нанокристаллического образца (рис. 4, *c*), полученные по модели Кубелка–Мунка [14] в координатах Таука (Таус) [15].

Как видно, кривая DR монокристалла представлена двумя областями (рис. 4, *a, b*), математическая обработка которых позволяет понять, что эти области характеризуют два механизма отражения. В высокоэнергетической области (выше 4 eV) кривая аппроксимируется двумя прямыми при показателе степени параметра

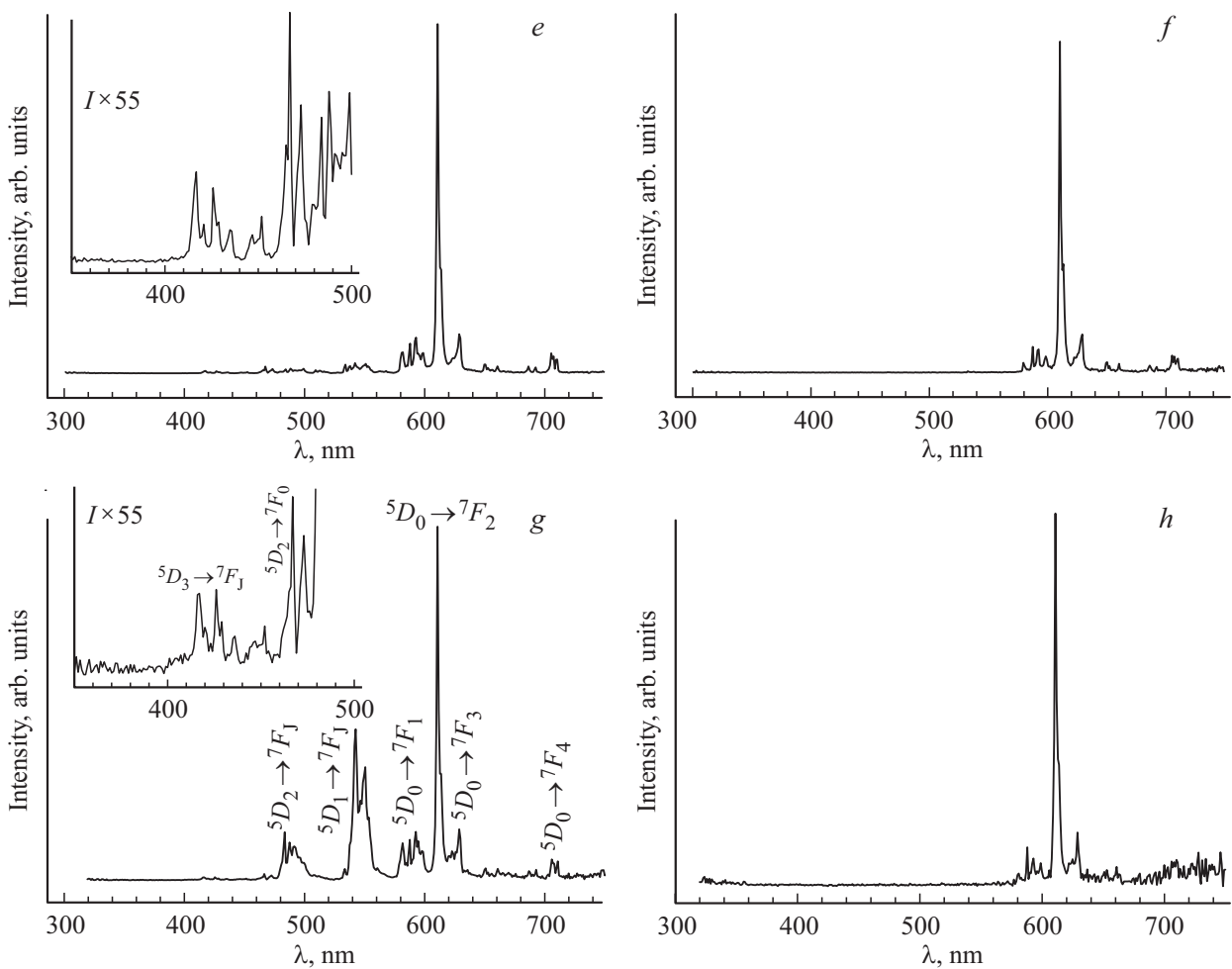


Рис. 2 (продолжение).

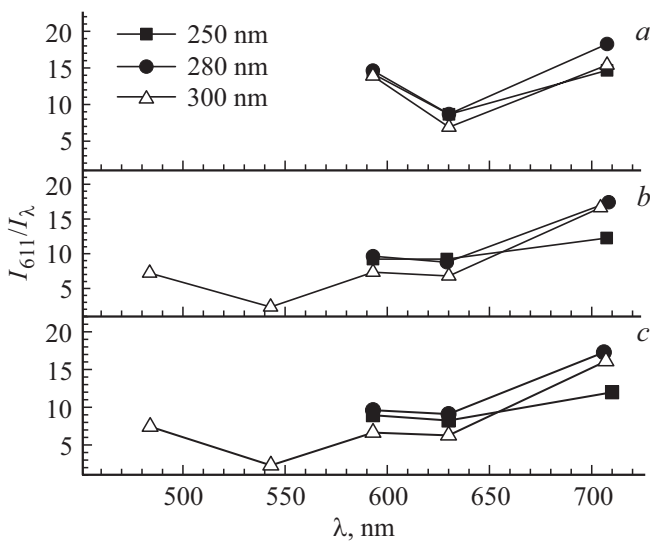
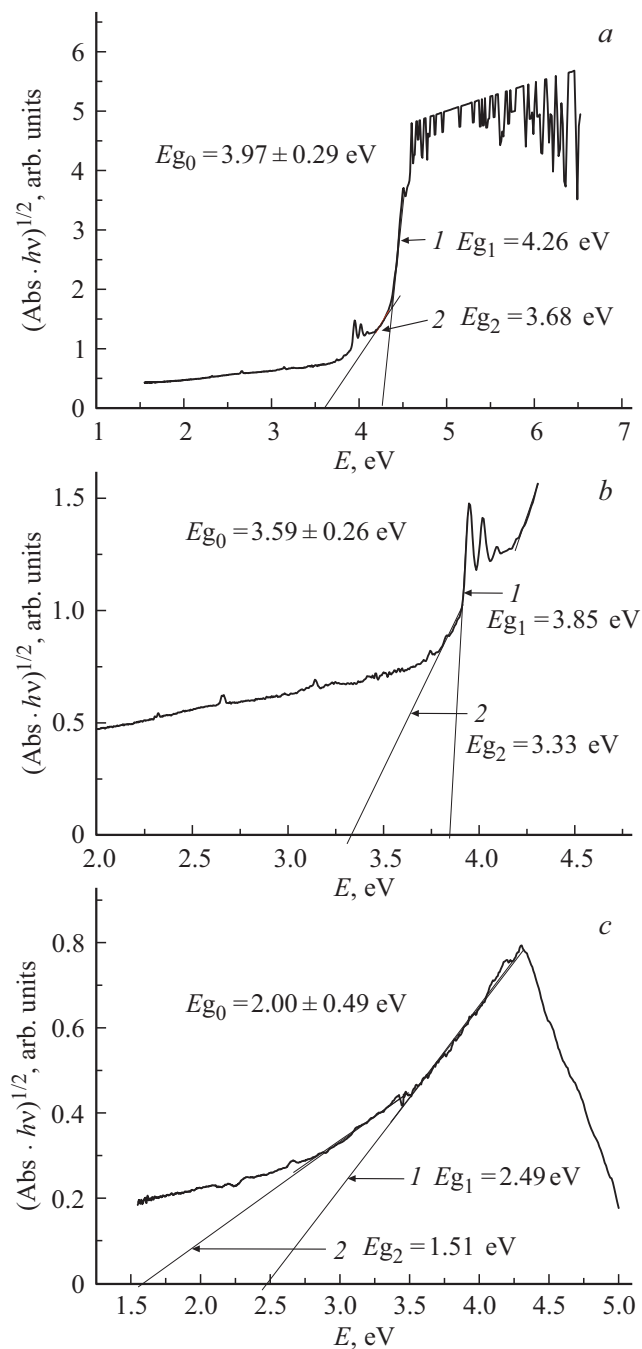


Рис. 3. Изменение отношений интенсивностей полос ФЛ к полосе 611 nm для нанокристаллического образца (a), центра монокристалла (b) и края монокристалла (c) при указанных энергиях возбуждения.

ра  $(Abs \cdot h\nu)^{1/2}$ . Это указывает на то, что переход зарядов не прямой, т.е. с участием фононов. Продолжение этих прямых до пересечения с осью абсцисс дает представление о ширине щели переноса зарядов на краю фундаментального поглощения монокристаллического образца. Так как коэффициент регрессии такой аппроксимации наивысший,  $R^2 = 0.9793$  для прямой 1 и 0.9828 для прямой 2, то ширина щели равна  $(Eg_1 + Eg_2)/2 = (4.26 + 3.68)/2 = 3.97$  eV и энергия фононов  $\pm 0.29$  eV. Соответствующие расчеты и построение для низкоэнергетической области (меньше 4 eV) также аппроксимируются двумя прямыми с показателем степени 1/2 для правой части уравнения 1, что указывает на не прямой переход зарядов через щель с параметрами  $Eg_1 = 3.85$  eV для прямой 1 и  $Eg_2 = 3.33$  eV для прямой 2. Тогда ширина щели  $Eg_0 = 3.59$  eV и энергия фононов 0.26 eV.

Из полученных величин щели  $Eg_0$  следует, что для монокристаллического образца существуют две области спектра диффузного отражения. Область высоких энергий  $> 4$  eV, вероятно, связана с объемной частью кристалла, так как параметр  $Eg_0 = 3.97$  eV наибольший для монокристалла  $C-Gd_2O_3:Eu^{3+}$  (1 mol%) при из-



**Рис. 4.** Спектры диффузного отражения монокристалла (a, b) и нанокристаллического образца (c).

вестной величине запрещенной зоны 5.6 eV для монокристалла  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Область низких энергий  $< 4$  eV связана с процессами отражения от нарушенного слоя поверхности монокристалла, для которого параметр  $E_{g0} = 3.59$  eV. Это естественно, так как монокристалл проходил механическую полировку на конечном этапе обработки абразивом  $1 \mu\text{m}$ . Глубина такого слоя может достигать  $5\text{--}7 \mu\text{m}$  и более [19]. Этот нарушенный слой в отсутствие химической полировки содержит скопление дислокаций, дефектов упаковки, скопление вакансий, то-

чечных дефектов и других нарушений кристаллической решетки. Эти нарушения являются ловушками зарядов и могут создавать невырожденные области либо катионов у дна зоны проводимости, либо анионов у потолка валентной зоны. Это приводит к уменьшению щели перехода зарядов с основного состояния на ряд орбиталей  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$  катионов  $\text{Eu}^{3+}$  при низких энергиях возбуждения ФЛ 300 nm. При этом для монокристалла участие фононов вызывает излучения повышенных энергий по переходам  ${}^5D_j \rightarrow {}^7F_j$  (рис. 2, g).

Отсюда можно прийти к известному заключению, что при средних энергиях возбуждения 250–280 nm энергия передается переносом зарядов  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$  [20] и далее по переходу  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  на уровни  ${}^5D_j$  с последующими излучательными переходами  ${}^5D_j \rightarrow {}^7F_j$  [21,22] с участием фононов. Это в свою очередь приводит к перераспределению энергии излучения по полосам ФЛ, что коррелирует с установленными результатами (рис. 4) по изменению интенсивности полос относительно основной полосы излучения 611 nm (рис. 3). Переходы зарядов в обеих областях являются непрямыми и, соответственно, с участием фононов. Характерна разница между энергией фононов для рассматриваемых образцов: 0.26 eV для монокристалла и 0.49 eV для нанокристаллического образца. Это, естественно, связано с большей дефектностью нанокристаллов за счет большей удельной поверхностью кристаллитов порошкового образца.

Необходимо отметить, что в ряде работ [12,21] проводится анализ дефектности структуры матрицы соединений  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  и ее влияния на природу переноса зарядов и, соответственно, на распределение энергии возбуждения и излучения ФЛ. Представляется, что для полноты и объективности информации о природе формирования спектров излучения необходимо привлечь результаты исследований реальной структуры кристаллических веществ и характера их фононного спектра.

#### 4. Заключение

Таким образом установлено, что спектры ФЛ монокристаллов и нанокристаллических образцов кубического  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  имеют определенный набор различий. В основном эти различия определяются разным состоянием поверхности монокристалла и границ раздела кристаллитов нанокристаллических образцов, в частности степенью их несовершенства. Для изученных образцов монокристаллов характерно наличие нарушенного слоя поверхности, который возникает при полировке плоскостей образца без их последующего полирующего травления, что необходимо для устранения несовершенств кристаллической структуры. Для нанокристаллического образца характерна большая удельная площадь границ раздела, которые по своей природе содержат дефекты решетки и деформации. Установлено,

что во всех случаях формирование спектра люминесценции происходит не прямым переносом зарядов, а с участием фононов. Энергия фононов определяется деформационными напряжениями и другими дефектами структуры в объемной части монокристалла и, в большей степени, деформированным состоянием большой удельной поверхности нанокристаллических образцов. Это приводит к изменениям распределения энергии по излучательным переходам при изменении энергии возбуждения ФЛ. При повышении энергии возбуждения в интервале 250–300 nm распределение энергии излучения полос 620 и 710 nm сдвигается в сторону уменьшения их интенсивности относительно интенсивности полосы 611 nm. При этом интенсивность самой полосы 611 nm значительно уменьшается. При энергиях возбуждения 300 nm интенсивность основной полосы спектра 611 nm самая малая для рассматриваемого интервала энергий возбуждения, но при этом интенсивность высокоэнергетических полос 420, 470, 480 и 550 nm увеличивается относительно интенсивности полосы 611 nm. Полученные результаты по DR свидетельствуют о том, что эти эффекты связаны с энергией фононов, определяемой особенностями реальной структуры объема монокристалла и его поверхности и аналогично для нанокристаллических образцов. Понимание природы взаимосвязей дефектности границ раздела с особенностями распределения энергии по полосам излучения ФЛ требует детальной теоретической проработки, что выходит за рамки настоящей экспериментальной работы.

### Благодарности

Авторы выражают благодарности И.В. Королькову за рентгенофазовый анализ нанокристаллических образцов, А.В. Сотникову за обработку дифрактограмм по модели Холла–Вильямсона.

### Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, Проект № 121031700315-2, Российским научным фондом (проект № 22-43-02079).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, R.E. Nikolaev, M.S. Tarasenko, D.A. Tavruncov, V.A. Trifonov, N.G. Naumov. *Opt. Mater.* **143**, 114265 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114265>
- [2] V.V. Bakovets, T.D. Pivovarova, P.E. Plyusnin, I.P. Dolgovsesova, M.I. Rakhmanova, A.V. Sotnikov. *Rus. J. Gen. Chem.*, **94**, 1, 138 (2024). <https://doi.org/10.1134/S1070363224010134>
- [3] P.E. Николаев, А.М. Яковлева, М.С. Тарасенко, А.С. Сухих, В.А. Трифонов, Н.Г. Наумов. *Журн. Структ. Хим.*, **64**, 7, 112774 (2023). <https://doi.org/10.1134/S0022476623070041>
- [4] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, Y. Zhong, Y. Artemov, S. Bogdanovich, J.R. Friedman. *Phys. Rev. B*, **58**, 6, 3212 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3212>
- [5] M. Mitric, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, A. Szytula, M.L. Napijalo. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 8, 967 (1993). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90226-H](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90226-H)
- [6] G.-Y. Adachi, N. Imanaka. *Chem. Rev.*, **98** (1998). <https://doi.org/10.1021/cr940055h>
- [7] P. Veber, M. Velázquez, V. Jubera, S. Péchev, O. Viraphong. *CrystEngComm*, **13**, 16, 5220 (2011). <https://doi.org/10.1039/c1ce00015b>
- [8] P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt. *CrystEngComm*, **17**, 3, 492 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4ce02006e>
- [9] F. Druon, M. Velázquez, P. Veber, S. Janicot, O. Viraphong, G. Buşe, M.A. Ahmed, T. Graf, D. Rytz, P. Georges. *Opt. Lett.*, **38**, 20, 4146 (2013). <https://doi.org/10.1364/OL.38.004146>
- [10] A.A. Pavlyuk, Y.V. Vasiliev, L.Y. Kharchenko, F.A. Kuznetsov. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux, *Proc. Of APSAM-92 (Asia Pacific Society for Advanced Materials.)*, Shanghai, China, 1993, pp. 164.
- [11] Я.В. Васильев, И.А. Боровлев, Е.Н. Галашов, Н.В. Иванникова, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк, И.Г. Стенин, В.Н. Шлегель. Низкоградиентная технология роста скитилляционных оксидных кристаллов. ИСМА, Харьков, 2011.
- [12] V.A. Pustovarov, R.E. Nikolaev, V.A. Trifonov, M.S. Tarasenko, S.J. Dhoble, D.A. Tavruncov, N.G. Naumov. *Opt. Mater.*, **141**, 113966 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113966>
- [13] V.V. Bakovets, L.N. Trushnikova, I.V. Korol'kov, P.E. Plyusnin, I.P. Dolgovsesova, T.D. Pivovarova, N.I. Alferova. *Russian Journal of General Chemistry*, **83**, 3 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1070363213010015>
- [14] P. Kubelka, F. Munk. *Z. Techn. Phys.*, **12**, 593 (1931),
- [15] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi B*, **15**, 2, 627 (1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [16] P.P. Fedorov, M.V. Nazarkin, R.M. Zakalyukin. *Crystall. Rep.*, **47**, 2, 316 (2002). <https://doi.org/10.1134/1.1466504>
- [17] R. Srinivasan, N.R. Yogamalar, J. Elanchezhian, R.J. Joseyphus, A.C. Bose. *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 1, 472 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.083>
- [18] С.С. Пушкарев, М.М. Грехов, Н.В. Зенченко. *ФТП*, **52**, 6, 586 (2018). <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45920.8661>
- [19] С.Н. Никифорова-Денисова. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Высшая школа, М., 1989.
- [20] Z. Wang, P. Wang, J. Zhong, H. Liang, J. Wang. *J. Lumin.*, **152**, 172 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.040>
- [21] Y.A. Kuznetsova, A.F. Zatsepin, R.A. Tselybeev, V.N. Rychkov, V.A. Pustovarov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **741**, 1, 012089 (2016). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012089>
- [22] V.V. Bakovets, S.V. Belaya, T.D. Pivovarova, I.P. Dolgovsesova, I.V. Korol'kov, O.V. Antonova, M.I. Rakhmanova. *J. Lumin.*, **215**, 116633 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116633>

Редактор Т.Н. Василевская