

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Колесников Илья Евгеньевич

Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков,
легированных ионами европия

01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Пулькин Сергей Александрович

Санкт-Петербург
2015

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации.....	10
1.1 Люминесценция.....	10
1.2 Процессы в люминесцентных центрах.....	15
1.2.1 Излучательная релаксация.....	15
1.2.2 Безызлучательная релаксация.....	16
1.2.3 Кооперативные процессы.....	19
1.3 Ионы редкоземельных металлов.....	26
1.4 Свойства оксидов, легированных ионами редкоземельных металлов.....	35
1.4.1 Структурные свойства оксидных матриц основы.....	35
1.4.2 Влияние различных характеристик наночастиц на люминесцентные свойства.....	37
1.5 Методы расчета спектроскопических параметров.....	55
1.5.1 Теория Джадда-Офелта.....	55
1.5.2 Теория интенсивностей переходов $4f-4f$	58
Глава 2. Описание методов синтеза и исследования нанокристаллических порошков, легированных ионами европия.....	61
2.1 Синтез оксидных нанокристаллических частиц, легированных ионами европия.....	61
2.1.1 Синтез нанокристаллических порошков $YAG:Eu^{3+}$	61
2.1.2 Синтез нанокристаллических порошков $YVO_4:Eu^{3+}$	62
2.1.3 Синтез нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$	63
2.2 Оборудование для исследования структурных и люминесцентных свойств.....	64
Глава 3. Нанокристаллические порошки, легированные ионами европия.....	66
3.1 Нанокристаллические порошки $YAG:Eu^{3+}$	66
3.2 Нанокристаллические порошки $YVO_4:Eu^{3+}$	76
3.3 Нанокристаллические порошки $Y_2O_3:Eu^{3+}$	86
3.4 Параметры Джадда-Офелта.....	101
3.5 Коэффициент асимметрии.....	105
Глава 4. Применение нанокристаллических порошков в качестве люминесцентных маркеров.....	114
Основные результаты и выводы.....	122
Список литературы.....	125

Введение

Актуальность темы. Материалы, легированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются ключевыми элементами современных устройств генерации, передачи и управления оптическими сигналами. На основе стеклообразных и кристаллических матриц, легированных РЗИ, созданы эффективные твердотельные лазеры, волоконные лазеры и усилители, визуализаторы излучения и т.д. Разнообразие оптических эффектов, наблюдаемых в таких средах, как то стоксова и антистоксова люминесценция, эффект фотонной лавины, безызлучательный перенос энергии в системе «матрица – РЗИ», изменение зарядового состояния под воздействием интенсивного лазерного излучения и многое другое определяют неугасающий интерес к редкоземельным ионам на протяжении уже более 50 лет.

Все РЗИ имеют сходные химические свойства из-за подобного строения внешних электронных оболочек их атомов: по мере увеличения заряда ядра структура двух внешних электронных оболочек не меняется, поскольку происходит заполнение электронами оболочки глуболежащего 4f уровня. Электроны 4f оболочки являются оптическими и не играют роли в образовании химических связей. Экранирование оптических электронов 4f оболочки электронами внешних заполненных оболочек характерно для всех РЗИ и этим объясняется сходство как химических, так и оптических свойств. Наличие спектральных линий ионов лантаноидов связано с электронными переходами внутри незаполненной 4f оболочки, которые, вообще говоря, являются запрещенными для свободных ионов, так как для них нарушаются правила отбора по квантовым числам n и L . При внедрении РЗИ в кристаллическую структуру энергетические уровни ионов слабо смещаются, и происходит частичное смешение состояний разной четности ($4f^{n-1}$ и $5d$), что приводит к появлению электрических дипольных переходов внутри 4f оболочки. В спектрах поглощения РЗИ переходы 4f–4f наблюдаются в виде отдельных линий и групп линий (полос). Силы осцилляторов в поглощении для этих переходов очень малы из-за сильного экранирования, обычно порядка 10^{-5} – 10^{-6} . С этим же связана большая длительность спонтанной люминесценции (от сотен микросекунд до десятка миллисекунд).

Одним из наиболее широко используемых РЗИ является европий. В чистом виде европий – мягкий серебристо-белый металл, имеющий кубическую гранецентрированную решетку и легко поддающийся механической обработке в инертной атмосфере. Благодаря своим свойствам этот элемент широко применяется в ядерной энергетике – в качестве поглотителя нейтронов, в лазерной технике – ионы европия служат для генерации лазерного излучения в видимой области спектра с длиной волны 0.61 мкм, поэтому оксид европия используется для создания твердотельных и менее распространённых жидкостных лазеров. Также различные

соединения европия активно используются в качестве люминофора в плазменных дисплеях. До европия красный цвет люминофора в цветном телевидении был очень слабым, поэтому остальные цвета тоже приходилось делать приглушенными, чтобы поддерживать цветовой баланс. С началом применения соединений, легированных европием, больше не было необходимости приглушать остальные цвета, а результатом этого была более яркая картинка. Еще одно применение европия нашел в медицине: катионы европия используются в качестве флуоресцентных зондов, а радиоактивные изотопы – при лечении некоторых форм рака.

В последние десятилетия ведется активное изучение свойств различных наноструктурных объектов. Интерес к наноматериалам не случаен. Было замечено, что ряд свойств известных кристаллических веществ резко изменяются, когда размер кристаллов достигает размеров порядка нанометра. Данные изменения могут быть вызваны как квантово-размерными эффектами, так и усилением роли различных поверхностных эффектов. Размерные эффекты в твердых телах – это явление, наблюдающееся в условиях, когда геометрические размеры объекта сравнимы с той или иной из длин, определяющих протекание физических процессов (например, длиной свободного пробега носителя заряда, длиной волны де Бройля и т.д.). Результатом исследований низкоразмерных систем стало открытие принципиально новых физических явлений.

В настоящее время среди всех наноразмерных систем особое внимание уделяется наночастицам и нанокристаллическим порошкам, легированным редкоземельными ионами. Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие легирующих примесей – люминесцентных центров – ионов редкоземельных элементов обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов по сравнению с органическими люминофорами, что способствует расширению потенциальных областей их применения.

Одним из таких перспективных современных направлений является создание нанокристаллических люминесцентных меток для визуализации молекулярных маркеров в клетках и тканях. Применение люминесцентных меток в биологии и медицине перспективно с точки зрения исследования и характеристики очагов поражения, а использование наноразмерных люминесцентных меток позволяет проводить диагностику на клеточном и субклеточном уровне, вплоть до регистрации отдельных молекул маркеров.

Благодаря интенсивным исследованиям РЗИ, на данный момент изучены практически все перспективные матрицы основы, легированные европием. Однако эти исследования проведены в основном для объемных образцов. Как уже было сказано выше, при переходе к наноразмерным образцам происходит изменение физических и химических свойств. Поэтому свойства нанометровых оксидных матриц, в которые внедряются РЗИ, могут заметно

отличаться от их объемных аналогов из-за размерных факторов, разупорядочивания структуры и увеличения количества поверхностных дефектов. При уменьшении размера происходит искажение структуры, влияющее на локальное окружение РЗИ, и тем самым изменяющее их люминесцентные свойства, такие как квантовая эффективность, радиационное время жизни, безызлучательная релаксация, а также механизмы передачи энергии возбуждения.

Таким образом, изучение люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных РЗИ, имеет важное значение для их дальнейшего применения в различных областях науки и техники. Все вышесказанное обосновывает актуальность выбранной темы исследования.

Целью диссертационной работы являлось исследование структурных и люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия, синтезированных с помощью модифицированного метода Печини и метода вспенивания. Изучение влияния различных характеристик наночастиц и условий синтеза на люминесцентные свойства полученных образцов. Определение оптимальных концентраций легирования ионами европия матриц YAG , YVO_4 , Y_2O_3 и времен жизни метастабильного уровня $^5\text{D}_0$. Расчет вероятностей излучательных и безызлучательных процессов, радиационных времен жизни уровня $^5\text{D}_0$ и квантовых эффективностей для ионов Eu^{3+} в различных оксидных матрицах при помощи теории $4f-4f$ переходов. Сравнение симметрии локального окружения люминесцентного иона в различных оксидах. Изучение возможности применения нанокристаллических порошков, легированных ионами европия, в качестве люминесцентных зондов.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи:

- [I] Исследовать люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в оксидных наноструктурированных порошках различного состава.
- [II] Изучить влияние различных характеристик наночастиц (размера, формы, концентрации легирования) и условий синтеза на интенсивность люминесценции.
- [III] Получить и исследовать спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции наноструктурированных кристаллофосфоров различного состава.
- [IV] Провести измерения люминесценции с временным разрешением и определить времена жизни возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ в ионах Eu^{3+} .
- [V] Рассчитать спектроскопические параметры (вероятности излучательных и безызлучательных процессов) ионов Eu^{3+} в различных оксидах с помощью теории $4f-4f$ переходов.
- [VI] Разработать методику и вычислить коэффициенты асимметрии в люминесцентных нанопорошках различного состава.

[VII] Определить возможность применения наночастиц, легированных ионами Eu^{3+} , в качестве биологических и медицинских меток.

Научная новизна:

Следующие результаты были получены впервые:

[I] Проведено исследование люминесцентных свойств различных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия, в широких диапазонах концентраций легирования (от 1 до 53.3 ат.%).

[II] Определены оптимальные концентрации легирования для ионов европия в матрицах YAG, YVO_4 , Y_2O_3 . Установлено, что для образцов $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ оптимальная концентрация легирования зависит механизма возбуждения люминесценции. Предложено объяснение данного факта.

[III] Проведен расчет спектроскопических параметров ионов Eu^{3+} в матрицах YAG, YVO_4 , Y_2O_3 с помощью теории 4f–4f переходов.

[IV] Разработана методика вычисления коэффициента асимметрии для образцов с несколькими положениями люминесцирующих центров (нанопорошки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$).

[V] Продемонстрирована возможность детектирования сигнала люминесценции нанокристаллических частиц $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ в сложной биологической жидкости – крови, а также возможность одновременной независимой регистрации люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$.

Научная и практическая ценность. Выполненные исследования структурных и люминесцентных свойств нанокристаллических порошков различного состава, легированных ионами европия, позволили определить оптимальные условия синтеза и концентрации легирования для оксидных матриц состава YAG, YVO_4 , Y_2O_3 . Продемонстрирована возможность применения нанокристаллических порошков, легированных ионами Eu^{3+} , в качестве прекурсоров для создания биологических и медицинских меток, которые могут использоваться для проведения диагностики in vivo и in vitro.

Положения, выносимые на защиту:

[I] Защищаются результаты исследования структурных и люминесцентных свойств серий оксидных нанокристаллических порошков различного состава (YAG, YVO_4 , Y_2O_3), легированных ионами европия.

[II] Оптимальные концентрации легирования для различных матриц основы и значения времен жизни метастабильного уровня европия $^5\text{D}_0$, установленные методами стационарной люминесценции и люминесценции с временным разрешением. Оптимальными концентрациями легирования являются: 16 ат.% (YAG), 6 ат.% и 20 ат.% (YVO_4), 12 ат.% (Y_2O_3).

[III] Рассчитаны спектроскопические параметры для ионов Eu^{3+} в различных оксидных матрицах при помощи теории 4f–4f переходов. Причиной увеличения вероятности безызлучательных процессов с ростом концентрации является увеличение эффективности пространственной миграции энергии.

[IV] Оригинальная методика вычисления коэффициента асимметрии в случае разных положений РЗИ в кристаллической решетке, определяющих люминесцентные свойства.

[V] Нанокристаллы YAG:Eu^{3+} 16 ат.% могут использоваться в биологических средах в качестве люминесцентных меток.

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается использованием современного оборудования и методик анализа и воспроизводимостью полученных данных.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

International student conference «Science and Progress», St. Petersburg, Russia, 2014; 1-st interdisciplinary conference «Modern Solutions for Study of Natural, Synthesis and Biological Materials», St. Petersburg, Russia, 2014; 17th International Conference on Luminescence, Wroclaw, Poland, 2014; XI Международная конференция «Прикладная оптика-2014», Санкт-Петербург, Россия, 2014; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, Россия, 2014; Международная конференция «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» STRANN, St. Petersburg, Russia, 2014; 9th Laser Ceramics Symposium, Daejeon, Korea, 2013; International student conference «Science and Progress» St. Petersburg, Russia, 2013; ICONO/LAT 2013 Moscow, Russia; Международная научно-практическая конференция «Роль лауреатов Нобелевских премий в развитии мировой цивилизации и научно-технического прогресса», Санкт-Петербург, Россия, 2013; VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Санкт-Петербург, Россия, 2013; II конференция молодых ученых и специалистов «Будущее оптики-2013», Санкт-Петербург, Россия, 2013; International student conference «Science and Progress», St. Petersburg, Russia, 2012; Молодежная конференция по физике и астрономии (ФизикА.Спб), Санкт-Петербург, Россия, 2012; 15th International Conference «Laser Optics 2012», St. Petersburg, Russia, 2012; I конференция молодых ученых и специалистов «Будущее оптики-2012», Санкт-Петербург, Россия, 2012.

Публикации и личный вклад автора:

По теме диссертации опубликованы 9 статей в журналах ВАК и 16 тезисов докладов. Личный вклад автора заключается в том, что диссертант принимал непосредственное участие в постановке и решении задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных результатов. Подавляющее большинство представленных в диссертации экспериментальных результатов и результатов теоретических расчетов получены автором лично.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов и списка литературы. В первой главе диссертации подробно разобраны процессы, происходящие в люминесцентных центрах, а также структурные свойства различных оксидных матриц. В обзоре литературы исследованы и структурированы факторы, влияющие на люминесцентные свойства нанокристаллических порошков, легированных ионами редкоземельных металлов. Разобраны основные методики расчета спектроскопических параметров, применяемые в настоящее время.

Вторая глава посвящена краткому описанию методов синтеза оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия, а так же методам исследования структуры, морфологии и люминесцентных свойств полученных образцов.

В третьей главе представлены результаты изучения структурных и люминесцентных свойств концентрационных серий оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия. Определены оптимальные концентрации легирования для матриц YAG, YVO₄ и Y₂O₃. Вычислены вероятности излучательных и безызлучательных процессов, квантовые эффективности и параметры Джадда-Офеля. Посчитаны коэффициенты асимметрии для концентрационных серий YAG и YVO₄. Было обнаружено, что нельзя считать коэффициенты асимметрии с помощью стандартной методики в случае наличия в образце нескольких различных положений люминесцирующих центров в кристаллической решетке, если их люминесцентные линии частично перекрываются. Предложен метод расчета коэффициентов асимметрии для таких случаев и проведен расчет коэффициентов асимметрии «нормальных» и «дефектных» ионов европия в матрице Y₂O₃.

В четвертой главе нанокристаллические порошки изучались с точки зрения дальнейшего использования в качестве люминесцентных маркеров. Продemonстрирована возможность спектрального разделения сигналов люминесценции наночастиц YAG:Eu³⁺ и сложной по своему составу биологической жидкости – крови при использовании в качестве возбуждения УФ-излучение. Выяснено, что исследуемые нанокристаллические порошки фотостабильны. Продemonстрировано, что люминесценцию образца YAG:Eu³⁺ 16 ат.% (709 нм, перехода ⁵D₀–⁷F₄) можно зарегистрировать через 5 мм слой биологической ткани. На примере нанопорошков

YAG:Eu³⁺ 16 ат.% и YAG:Nd³⁺ 3 ат.% показано, что возможно одновременное использование двух различных меток с независимой регистрацией.

Общий объем диссертации 134 страниц машинописного текста, включая 87 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 156 наименований.

Глава 1. Обзор современного состояния исследований по теме диссертации

1.1 Люминесценция

Люминесценцией называется излучение, избыточное над тепловым излучением тела, если оно обладает длительностью, превышающей период световых колебаний. Первая часть этого определения, данная Видеманом, подчеркивает отличие люминесценции от излучения нагретых тел – свечение люминофоров происходит без нагревания («холодный свет»). Вторая часть была введена Вавиловым для отличия люминесценции от свечения при отражении и рассеянии света, тормозного излучения Вавилова-Черенкова (все указанные свечения исчезают сразу же после прекращения возбуждения).

Люминесценция появляется в результате излучательных переходов между двумя состояниями атомов или молекул. При радиационном процессе релаксации энергия возбуждения переходит в фотоны излучения. Природа фотона излучения зависит от исходного и конечного состояния, а также от механизма возбуждения. В основном люминесценция соответствует электронному переходу из низшего возбужденного синглетного или триплетного состояния в основное состояние. Излучательный переход из синглетного состояния является спин-разрешенным переходом и, поэтому, временной масштаб данного перехода составляет порядка нескольких наносекунд. Данный тип излучательных переходов известен как флуоресценция (рисунок 1.1).

Люминесценция, связанная с переходом из триплетного состояния длится гораздо дольше, начиная от микросекунд и вплоть до нескольких секунд, потому что данный процесс запрещен правилом отбора по спину. Этот тип люминесценции называют фосфоресценцией. Таким образом, люминесценцию можно разделить на два типа: 1) флуоресценция; 2) фосфоресценция [1].

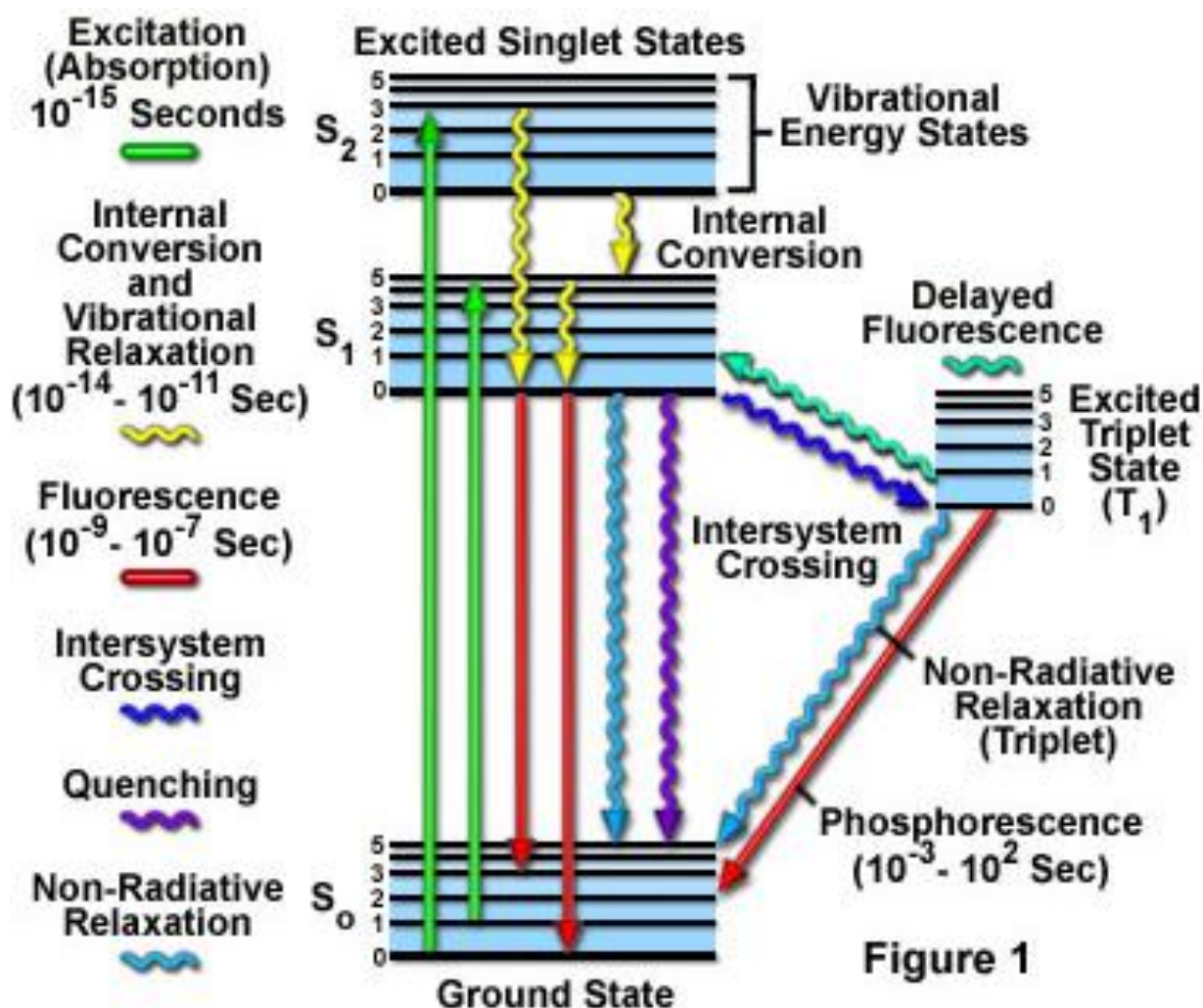


Рисунок 1.1 – Диаграмма Яблонского, показывающая излучательные и безызлучательные переходы в молекулах

1. Флуоресценция

Люминесцентные переходы, разрешенные по спину ($\Delta S = 0$), называются флуоресценцией. Процесс флуоресценции происходит следующим образом. Сначала люминофор поглощает фотон с подходящей энергией для перехода электрона с занимаемой орбитали на более высокую вакантную орбиталь. Затем при возвращении электрона в первоначальное состояние излучается квант света с энергией соответствующей разности энергий между возбужденным и основным состоянием, таким образом, что спин электрона остается неизменным на протяжении всего процесса. Это означает, что молекула все время находится либо в основном, либо в возбужденном синглетном состоянии. Это очень быстрый процесс с характерными временами жизни люминесценции порядка наносекунд. Флуоресценция быстро исчезает при прекращении возбуждения люминофора.

2. Фосфоресценция

Фосфоресценция связана с запрещенными переходами между энергетическими уровнями разной мультиплетности ($\Delta S \neq 0$). При поглощении энергии молекула переходит из основного синглетного состояния S_0 в возбуждённое синглетное S_1 . У некоторых молекул запрет между переходами разной мультиплетности частично снимается за счёт наличия в них тяжелых атомов. Переход из возбуждённого синглетного состояния S_1 в возбуждённое триплетное T_1 называют интеркомбинационной конверсией. Находясь в состоянии T_1 , молекулы уже не могут быстро вернуться в основное состояние S_0 , так как такой переход запрещён по спиновому правилу отбора, поэтому свечение, обусловленное такими переходами, достаточно продолжительное – несколько микросекунд и дольше. Из-за того, что триплетный уровень T_1 лежит ниже по энергии, чем синглетный S_1 , фосфоресценция всегда смещена относительно флуоресценции в длинноволновую область. Внутренняя конверсия и другие безызлучательные процессы являются конкурирующими для фосфоресценции, поэтому обычно она проявляется при низких температурах или в сильно вязких средах.

По типу возбуждения принято делить люминесценцию на следующие виды [2]:

1) Хемилюминесценция. Излучение света веществом из-за протекания химической реакции. Этот тип люминесценции происходит в биологических системах и в некоторых химических реакциях, особенно связанных с окислительно-восстановительными механизмами.

2) Кристаллолюминесценция. В этом процессе испускание света веществом происходит в процессе кристаллизации. На данный момент не найдено никакого практического применения данного типа люминесценции.

3) Катодолюминесценция. В этом процессе вещество испускает свет под действием электронного пучка. Катодолюминесценция применяется в электронно-лучевых трубках, дисплеях мониторов и телевизоров.

4) Фотолюминесценция. В данном типе люминесценции в качестве возбуждения используется свет. Фотолюминесценция активно используется в нашей повседневной жизни. Например, флуоресцентные красители используются в промышленности, медицине и многих других отраслях. Широкое использование получили люминесцентные лампы и трубки, которые включают в себя как электролюминесцентные (ртуть), так и фотолюминесцентные (люминесцентное покрытие ламп) компоненты.

5) Радиолюминесценция. Излучение света веществом под действием ионизирующего излучения (альфа или бета-частицы). Радиолюминесценцию в течение длительного времени использовали в циферблатах часов и других непрерывно фосфоресцирующих устройствах.

6) Триболлюминесценция. Тип люминесценции, возникающий в твердых веществах за счет механического воздействия.

7) Сонолюминесценция. Возникновения излучения при схлопывании кавитационных пузырьков, возникающих в жидкости при воздействии мощной ультразвуковой волны. На данный момент не имеет практического значения, но существуют предложения использования чрезвычайно высокой температуры внутри пузырьков, образующихся в жидкости под воздействием ультразвука, в термоядерном синтезе.

8) Электролюминесценция. Излучение света веществом под действием электрического поля или тока. Сейчас различают несколько механизмов электролюминесценции: а) электролюминесценция, которая происходит под действием прохождения электрического тока, известна как эффект Лоссев. Механизм этого процесса отличается для неорганических и органических полупроводников. Неорганические полупроводники обычно излучают свет из-за процесса рекомбинации электронов и дырок, которые встречаются в излучающем слое или на границе между полупроводниками n- и p-типа (p-n переход). Механизм электролюминесценции в органических полупроводниках включает образование возбужденных молекул (экситонов), а затем их рекомбинации. Эта рекомбинация может привести к излучению фотона или нагреву (колебательное или тепловое рассеяние энергии). б) Электролюминесценция, которая происходит при воздействии электрического поля на вещество, известна как эффект Дестрио. Этот механизм не требует p-n-перехода.

9) Термолюминесценция. Люминесцентное свечение, возникающее в процессе нагревания вещества. Вещество необходимо предварительно возбудить УФ светом, ионизирующим излучением, электрическим полем или механическим воздействием. Термолюминесценция – один из методов изучения физических свойств твердых тел. Кроме того, она используется в качестве метода дозиметрического контроля ионизирующего излучения.

10) Биолюминесценция. Особый вид хемилюминесценции, протекающий в живой материи. Наиболее яркими примерами биолюминесценции являются светлячки и медузы. Светлячки люминесцируют в связи с ферментативным окислением белка люциферина. Биолюминесценция играет решающую роль в прямых исследованиях клеточных и биохимических процессов.

Для объяснения люминесцентных процессов схематически изображена система, состоящая из кристаллической решетки и люминесцирующего центра (активатора). На рисунке 1.2 показано возбуждение, а также излучательный и безызлучательный процессы, возвращающие активатор в основное состояние.

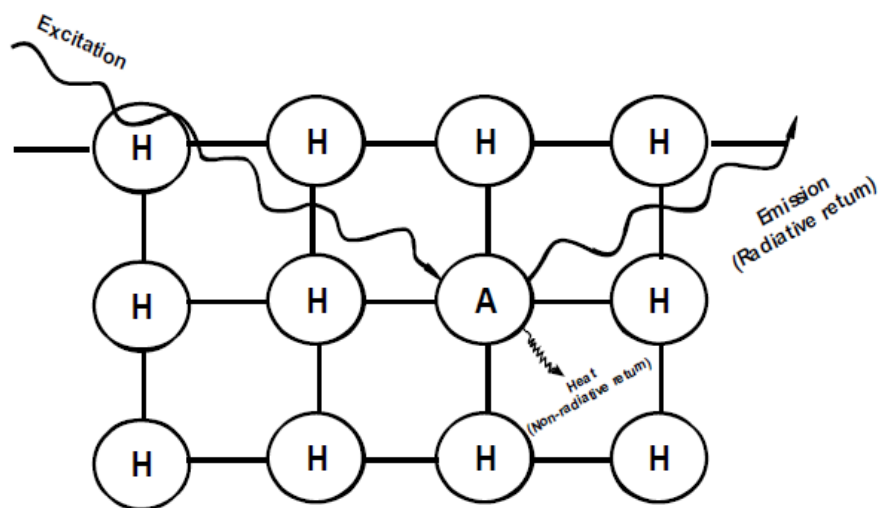


Рисунок 1.2 – Люминесцентный центр А в кристаллической решетке

Энергия возбуждения поглощается люминесцентным центром, что приводит к переходу электрона в возбужденное состояние. При возвращении электрона на основной уровень возможно либо излучение фотона (люминесценция), либо переход энергии в тепловые колебания (безызлучательный процесс) (рисунок 1.3).

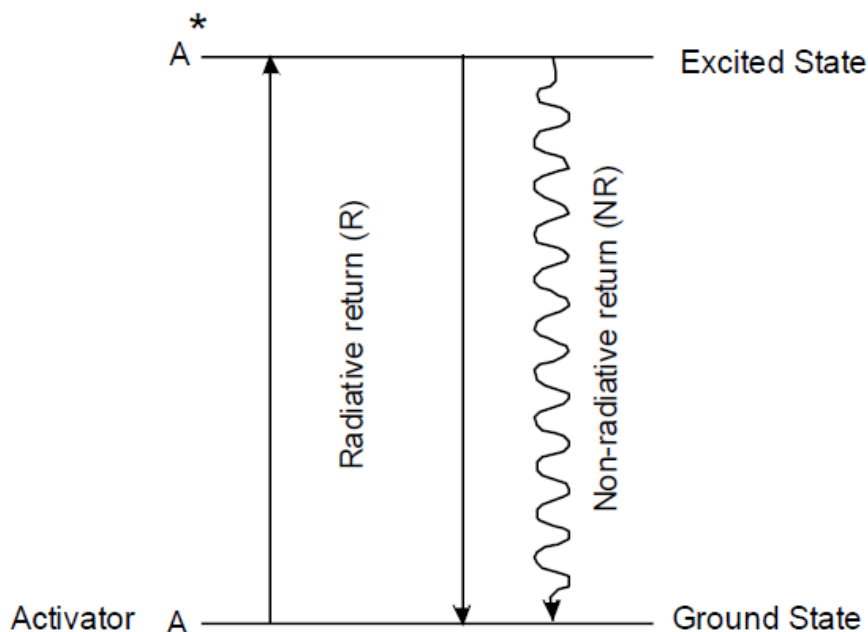


Рисунок 1.3 – Схематическое изображения энергетических уровней люминесцентного центра А

Стоит подчеркнуть, что не каждое вещество обладает люминесценцией. Для создания люминесцентных материалов необходимо подавлять безызлучательные процессы, так как вероятность безызлучательных процессов определяет эффективность превращения энергии возбуждения в люминесценцию.

В некоторых люминесцентных материалах происходят более сложные процессы, в которых участвуют не только ионы-активаторы, но и сенсibilизаторы. Сенсibilизатором называется ион, который поглощает возбуждающее излучение и передает энергию активатору. В некоторых люминофорах в качестве сенсibilизатора выступает кристаллическая решетка. Примером подобной передачи энергии возбуждения через решетку является люминофор ZnS:Ag^+ , излучающий синий свет. Ультрафиолетовое излучение, электронный пучок или рентгеновские лучи возбуждают ионы S^{2-} в кристаллической решетке, которые передают эту энергию возбуждения ионам Ag^+ . Этот процесс схематически показан на рисунке 1.4.

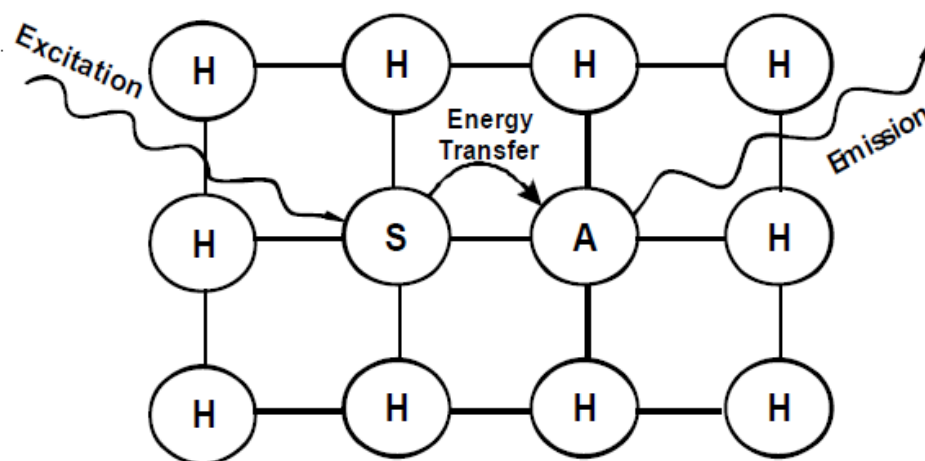


Рисунок 1.4 – Люминесцентный материал с передачей энергии от сенсibilизатора S активатору A

1.2 Процессы в люминесцентных центрах

Основными процессами, происходящими в люминесцентных центрах, являются излучательная релаксация, безызлучательная релаксация и различные кооперативные процессы.

Все вышеупомянутые процессы вносят вклад в наблюдаемое время жизни возбужденного состояния, которое можно записать с помощью следующей формулы:

$$\tau_a = \frac{1}{\sum_b W_{ab}^R + W_{ab}^{NR}}, \quad (1.1)$$

где b – индекс конечного состояния, W_{ab}^R – вероятность излучательных процессов, W_{ab}^{NR} – суммарная вероятность безызлучательных и кооперативных процессов.

Каждый из видов релаксации подробно рассмотрен ниже.

1.2.1 Излучательная релаксация

Если при переходе электрона с возбужденного на основной образуется фотон, то такой процесс называется излучательным. Быстрое установление температурного равновесия между различными Штарковскими подуровнями ($10^{-13} - 10^{-12}$ с) позволяет рассматривать совокупность начальных уровней как один энергетический уровень. Вероятность спонтанного излучательного перехода между начальным ψ_i и конечным ψ_f уровнем выражается коэффициентом Эйнштейна A_{fi} :

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3 g_i} |\langle \psi_f | P | \psi_i \rangle|^2, \quad (1.2)$$

где ν_{fi} – частота перехода, g_i – степень вырождения начального уровня, P – оператор перехода. В данной работе основное внимание уделено люминесценции редкоземельных ионов. Все переходы в редкоземельных ионах происходят между электронными уровнями одинаковой конфигурации $4f$, поэтому они являются запрещенными в электрическом дипольном приближении из-за правила отбора по четности. Однако далеко не все наблюдаемые спектральные линии можно приписать магнитным дипольным и электрическим квадрупольным переходам. Слабые силы осцилляторов и другие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что переходы происходят в результате влияния кристаллического поля, смешивающего свои нечетные компоненты с электронными состояниями $4f$, имеющими противоположную четность. Дополнительный вклад в вероятность излучательного процесса вносят колебания кристаллической решетки (электрон-фононное взаимодействие). В рамках приближения Борна-Оппенгеймера полная волновая функция может быть выражена как произведение электронной и колебательной части:

$$\psi = \psi_e \psi_v \quad (1.3)$$

Электронно-колебательные полосы соответствуют переходам между основным колебательным состоянием возбужденного электронного уровня и возбужденными колебательными состояниями нижележащего электронного уровня. Данные линии являются менее интенсивными, чем линии, соответствующие чисто электронному переходу, и наблюдаются в более длинноволновом спектральном диапазоне. При повышении температуры происходит заселение колебательных уровней возбужденного состояния, и в спектре появляются электронно-колебательные линии, смещенные в коротковолновую область, по сравнению с чисто электронным переходом. Интенсивность этих электронно-колебательных полос является мерой силы электрон-фононного взаимодействия.

1.2.2 Безызлучательная релаксация

При малых концентрациях люминесцентных центров они практически не взаимодействуют друг с другом, то есть все процессы происходят в каждом центре независимо от других центров. Всего существует три типа подобных процессов: поглощение света, испускание света и безызлучательные переходы, при которых энергия возбуждения разменивается на несколько фононов (колебательных квантов матрицы).

Известно, что вероятность безызлучательного перехода W_{ik} между состояниями “i” и “k” сильно зависит от энергетического зазора между уровнями ΔE_{ik} . Причиной этого является то, что вероятность W_{ik} зависит от количества колебательных квантов, участвующих в безызлучательном процессе. В твёрдом теле энергия колебательного кванта ограничена предельным значением $\hbar\Omega_{\max}$. Если величина зазора ΔE_{ik} больше $\hbar\Omega_{\max}$, то для осуществления безызлучательного перехода требуется одновременное участие несколько колебательных квантов. Вероятность такого процесса гораздо меньше, чем вероятность процесса, в котором участвует один квант. Следовательно, чем большее количество фононов необходимо для осуществления безызлучательного процесса, тем менее вероятен такой процесс (рисунок 1.5).

После перехода люминесцентного центра в возбужденное состояние дальнейшая трансформация поглощенной энергии зависит от соотношения между вероятностями излучательных и безызлучательных переходов. В случае редкоземельных центров после поглощения возбуждающего света электрон обычно попадает на энергетический уровень, для которого наиболее вероятным является безызлучательный переход на более низколежащий уровень. Такие безызлучательные переходы происходят, пока люминесцентный центр не окажется в состоянии, для которого вероятность излучательного перехода больше вероятности безызлучательного перехода. Такое состояние называется метастабильным, а соответствующий энергетический уровень – метастабильным уровнем [3].



Рисунок 1.5 – Колебательные спектры и безызлучательные переходы во фторидах и оксидах [3]

Наиболее интересными являются излучательные переходы в оптическом диапазоне. Их энергия, а значит и величина соответствующего энергетического зазора в несколько раз больше энергии колебательных квантов. Следовательно, для осуществления безызлучательного процесса необходимо одновременное участие нескольких фононов.

Теоретические и экспериментальные исследования дают следующее выражение для вероятности безызлучательных переходов:

$$W(\Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E}, \quad (1.4)$$

где C и α – параметры, зависящие только от активируемой матрицы. Они не зависят ни от состояний, между которыми происходит переход, ни от люминесцирующего иона. Обычно значение параметра C лежит в интервале $10^{-13} - 10^{-12} \text{ с}^{-1}$. Экспериментальное подтверждение применимости уравнения 1.4 представлено на рисунке 1.6.

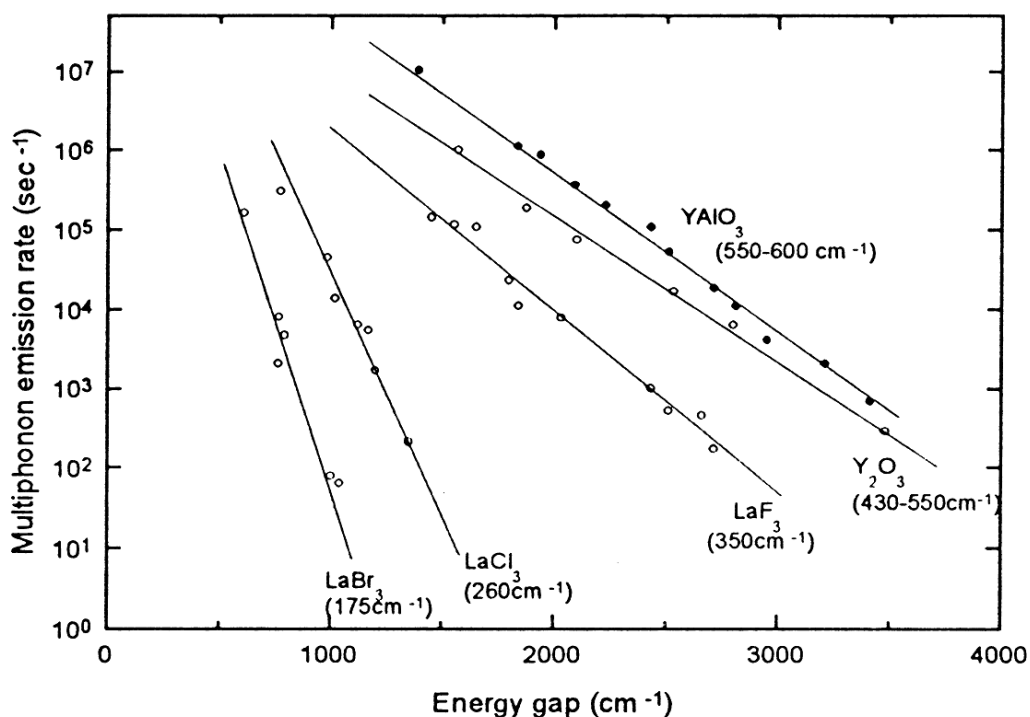


Рисунок 1.6 – Зависимость вероятности безызлучательных переходов от величины энергетического зазора в различных матрицах

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1) вероятность безызлучательных процессов W может изменяться на несколько порядков в пределах одного люминесцентного центра из-за сильной зависимости от величины энергетического зазора ΔE . Излучательная вероятность всегда лежит в довольно узком диапазоне $A \sim 10^2 - 10^3 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, все энергетические уровни SLJ можно разделить на две группы: "потушенные" ($W(\text{SLJ}) \gg A$) и "метастабильные" ($W(\text{SLJ}) \ll A$).

При обычных условиях люминесценция наблюдается только с метастабильных уровней, в то время как квантовый выход люминесценции для потушенных уровней мал.

2) Предельное значение энергии колебательного кванта сильно зависит от матрицы. Это приводит к существенному различию вероятностей безызлучательных процессов в разных матрицах и, как следствие, их люминесцентных свойств.

Еще одним видом безызлучательной релаксации является тушение люминесценции на различных примесях. Например, благодаря большой величине колебательного кванта OH^- группы являются одним из самых эффективных тушителей.

1.2.3 Кооперативные процессы

В случае небольших концентраций люминесцентных центров существует два способа дезактивации возбуждённых состояний: излучение кванта света и трансформация возбуждения центра в колебания матрицы или примеси. Однако при увеличении количества люминесцентных центров становится возможным также взаимодействие люминесцентных центров друг с другом. Результатом взаимодействия пары люминесцентных центров, один из которых находится на метастабильном уровне, может стать переход энергии возбуждения на второй центр. Такой процесс называется передачей возбуждения. Оптический центр, от которого возбуждение уходит, называется «донором», а тот на который возбуждение попадает – «акцептором».

Этот процесс можно записать в виде следующей реакции:



где буквы D и A означают донор и акцептор, а звёздочка указывает на то, что центр находится в возбуждённом состоянии.

На рисунке 1.7 показан процесс передачи энергии возбуждения на схеме энергетических уровней в случае, когда донор и акцептор являются центрами разного типа (например, разными редкоземельными ионами). Сплошными линиями изображены переходы, соответствующие поглощению и излучению света; волнистыми линиями – внутрицентровые безызлучательные переходы, при которых энергия возбуждения переходит в колебания матрицы или примеси; пунктирными линиями – безызлучательная передача энергии возбуждения с донора на акцептор.

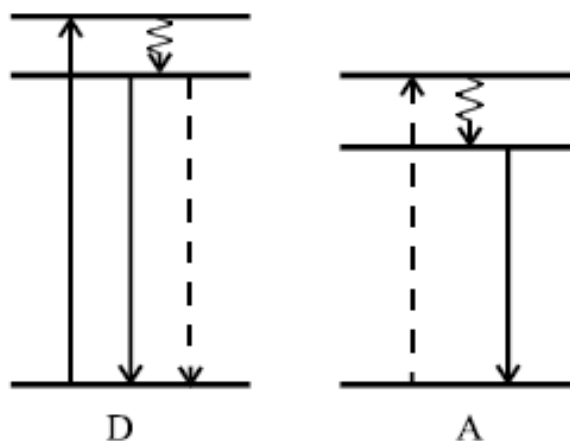


Рисунок 1.7 – Схема передачи энергии между локальными центрами [3]

Изображённый на рисунке 1.7 процесс существенно влияет на параметры люминесценции, как донора, так и акцептора. Во-первых, передача энергии возбуждения уменьшает квантовый выход и время затухания люминесценции донора, так как часть возбуждения донора вместо излучательного перехода уходит на акцептор. Данный процесс называют «тушением» люминесценции донора акцептором, а сам акцептор – «тушителем».

Во-вторых, если после передачи энергии возбуждения от донора акцептору электрон попадает на метастабильный уровень, то возможен процесс люминесценции акцептора. Важно отметить, что акцептор начинает люминесцировать, несмотря на то, что непосредственно светом он не возбуждается. Такое явление называют «сенсбилизацией» люминесценции акцептора, а донор – «сенсбилизатором».

Часто оказывается, что у акцептора нет метастабильного уровня, и он не люминесцирует. Такая ситуация происходит, когда у акцептора есть много энергетических уровней, зазоры между которыми меньше максимальной энергии колебательного кванта. Тогда энергия возбуждения акцептора трансформируется в колебания матрицы или примеси, спускаясь по этим уровням.

Перенос энергии между оптическими центрами может происходить по двум механизмам: излучательному и безызлучательному. При излучательном переносе энергии нужно, чтобы акцептор поглощал фотоны, испущенные донором. Излучательный процесс переноса энергии наблюдается в случае, когда среднее расстояние между донором и акцептором больше длины волны. Этот процесс не требует никакого взаимодействия между центрами, а его эффективность зависит от степени перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, квантового выхода, коэффициентов экстинкции и концентрации. Излучательный перенос энергии приводит к уменьшению интенсивности излучения донора в области перекрытия спектров; этот эффект называют эффектом

внутреннего фильтра. Напротив, безызлучательный перенос энергии происходит без излучения фотонов на расстояниях меньших длины волны и является результатом коротко- или дальнедействующих взаимодействий между молекулами. Основным критерием различия излучательного и безызлучательного механизма переноса является зависимость времени жизни флуоресценции донора от концентрации акцептора. При излучательном переносе время жизни флуоресценции донора не изменяется или немного увеличивается, при безызлучательном – уменьшается.

При безызлучательном переносе энергии необходимо некоторое взаимодействие между молекулами донора и акцептора. Основные механизмы безызлучательного переноса энергии изображены на рисунке 1.8. Взаимодействия между молекулами могут быть электростатическими или/и обусловленными межмолекулярным орбитальным перекрыванием. Электростатические взаимодействия включают диполь-дипольные взаимодействия на больших расстояниях (по механизму Ферстера) и мультипольные взаимодействия, возможные на коротких расстояниях [4]. Взаимодействия, обусловленные межмолекулярным орбитальным перекрыванием, которые включают обменные (по механизму Декстера) и зарядово-резонансные, могут происходить только на коротких расстояниях [5]. Необходимо отметить, что синглет-синглетный перенос энергии может включать все типы взаимодействия, в то время как триплет-триплетный перенос энергии может быть обусловлен только спин-орбитальным перекрыванием.

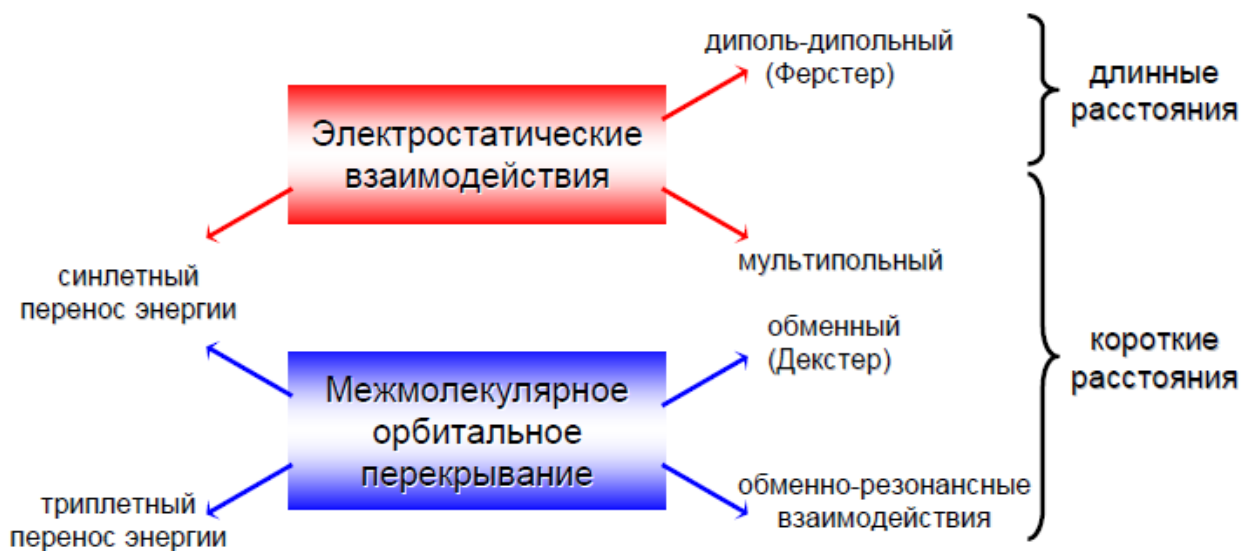
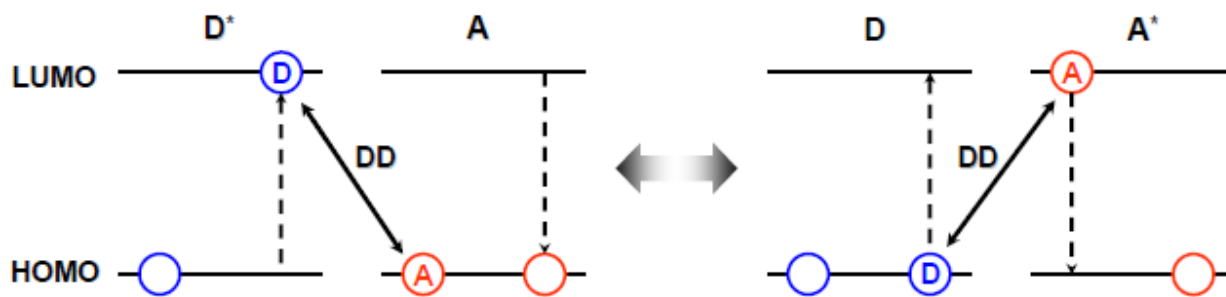


Рисунок 1.8 – Возможные типы взаимодействий, вовлеченных в безызлучательный перенос энергии

В целом энергия взаимодействия между молекулами может быть представлена как сумма двух составляющих: электростатического и обменного взаимодействий. При электростатическом взаимодействии перенос энергии происходит в результате перехода

первоначально возбужденного электрона в молекуле донора в основное состояние, при этом электрон акцептора, поглощая энергию, переходит в возбужденное состояние. При обменном механизме перенос энергии происходит за счет обмена электронами между молекулами донора и акцептора (рисунок 1.9).

Диполь-дипольный механизм (по Фёрстеру)



Обменный механизм (по Декстеру)

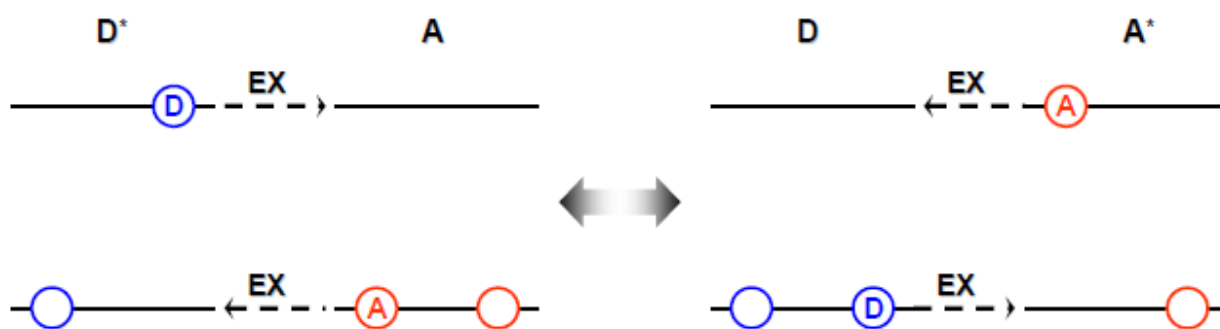


Рисунок 1.9 – Схематическое представление диполь-дипольного (DD) и обменного (EX) взаимодействий

Если рассматриваемые переходы являются разрешенными, то даже на коротких расстояниях между донором и акцептором преобладают электростатические взаимодействия. Для запрещенных переходов электростатические взаимодействия пренебрежимо малы и проявляются обменные взаимодействия, но только на коротких расстояниях ($<10 \text{ \AA}$), поскольку для их осуществления необходимо перекрывание молекулярных орбиталей. Электростатическое взаимодействие становится эффективным на больших расстояниях (до $80\text{--}100 \text{ \AA}$). По степени взаимодействия выделяют три основных класса связывания: сильное, слабое и очень слабое, в зависимости от относительных величин энергии взаимодействия (U), разницы между энергетическими уровнями донора и акцептора (ΔE), ширины полосы поглощения (Δw) и разницы между колебательными уровнями ($\Delta \epsilon$) (рисунок 1.10).

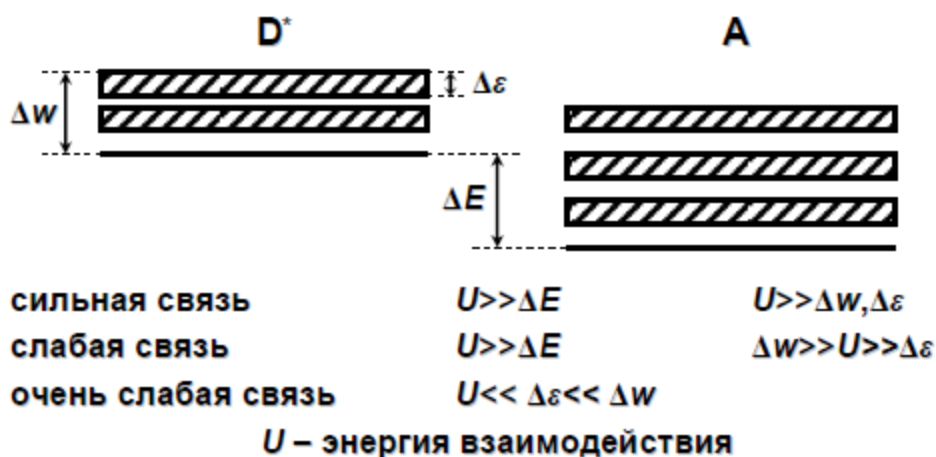


Рисунок 1.10 – Типы связей в зависимости от степени взаимодействия между молекулами

Рассмотрим два основных механизма переноса энергии между молекулами – электростатический и обменный в приближении очень слабой связи, которые описываются в рамках теории Ферстера и Декстера, соответственно.

Ферстер рассматривал мультипольное взаимодействие между редкоземельными ионами, учитывая взаимодействие полей доноров (D) и акцепторов (A). Вероятность передачи между ними W_{DA} может быть рассчитана с помощью оператора Гамильтона:

$$H_{int} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_{D,i} - r_{A,j}|}, \quad (1.6)$$

который выражает электростатическое взаимодействие между электронными облаками электрона i донора и электрона j акцептора на расстоянии $R_{D,A} = |r_{D,i} - r_{A,j}|$. На величину W_{DA} влияет характер взаимодействия донора и акцептора.

- $H_{int} \sim 1/R^3 \Rightarrow W_{DA} \sim 1/R^6$ при диполь-дипольном взаимодействии;
- $H_{int} \sim 1/R^4 \Rightarrow W_{DA} \sim 1/R^8$ при диполь-квадрольном взаимодействии;
- $H_{int} \sim 1/R^5 \Rightarrow W_{DA} \sim 1/R^{10}$ при квадруполь-квадрупольном взаимодействии.

Таким образом, при диполь-дипольном взаимодействии можно записать:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6, \quad (1.7)$$

где τ_D – время жизни в отсутствие переноса энергии, r – расстояние между донором и акцептором (предполагается, что оно остается неизменным за время жизни донора) и R_0 – критическое расстояние или радиус Ферстера, расстояние, при котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной дезактивации донора. Важно отметить, что критическое расстояние R_0 может быть рассчитано из экспериментальных спектроскопических данных.

В отличие от механизма Ферстера, вероятность переноса энергии по механизму Декстера имеет экспоненциальную зависимость:

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{h} K J' e^{-2r/L}, \quad (1.8)$$

где L – средний Борковский радиус, J' – интеграл перекрывания

$$J' = \int_0^\alpha I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda, \quad (1.9)$$

K – параметр, который не может быть определен по спектроскопическим данным, поэтому обменный механизм трудно охарактеризовать экспериментально.

Ниже рассмотрены различные виды кооперативных процессов.

Кросс-релаксация

Кросс-релаксацией называется процесс передачи энергии, при котором энергия донора делится между донором и акцептором. Типичным примером является кросс-релаксация ионов Nd^{3+} (рисунок 1.11). Первоначально донор находится на метастабильном уровне $^4F_{3/2}$, а акцептор – в основном состоянии. В результате процесса кросс-релаксации оба иона оказываются в состоянии $^4I_{15/2}$, энергия которого приблизительно равна половине энергии метастабильного состояния $^4F_{3/2}$.

Важно, что на уровне $^4I_{15/2}$, ионы неодима не задерживаются, так как скорость релаксации на ближайший нижний уровень $^4I_{13/2}$ довольно велика. Далее энергия возбуждения неодимового центра трансформируется в колебания матрицы или примеси.

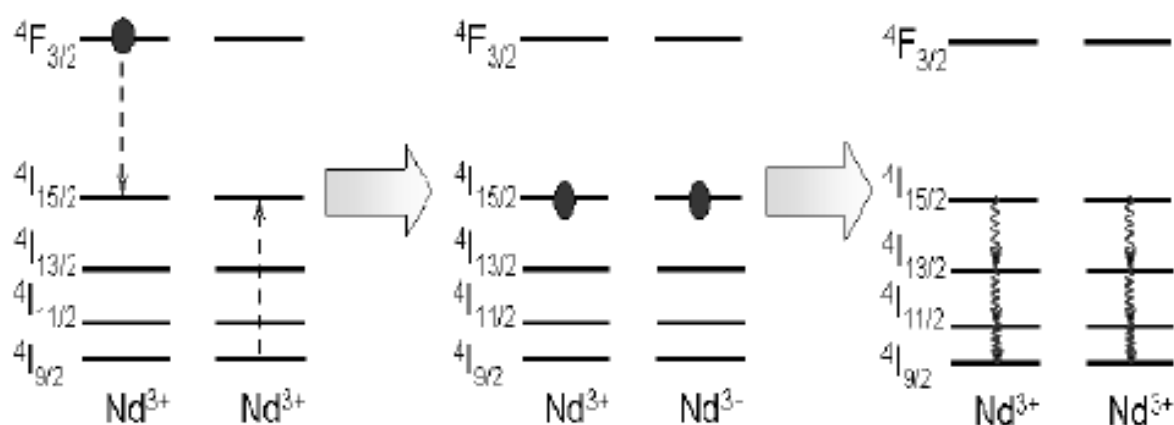


Рисунок 1.11 – Схема кросс-релаксации ионов Nd^{3+} [3]

Таким образом, в случае неодимовых центров кросс-релаксация является процессом, снижающим квантовый выход люминесценции. Однако возможно использование кросс-релаксации для увеличения вероятности нужного процесса, например, для повышения эффективности накачки лазера [3].

Ап-конверсия

Ап-конверсию можно рассматривать как процесс обратный по отношению к кросс-релаксации. Рассмотрим случай передачи энергии между центрами, в случае если оба центра находятся в возбуждённом состоянии. Тогда возможен процесс, в результате которого один из

центров (донор) окажется в основном состоянии, а другой центр (акцептор) окажется в высоком возбужденном состоянии, энергия которого равна сумме энергий донора и акцептора до процесса передачи (рисунок 1.12).

Таким образом, при кросс-релаксации энергия одного центра делится между двумя центрами, а при ап-конверсии, наоборот, энергия нескольких центров суммируется на одном центре. Необходимо отметить, что ап-конверсия наблюдается только в концентрированных материалах. Дальнейшая судьба образовавшегося в результате ап-конверсии возбуждения с большой энергией зависит от соотношения значений вероятностей излучательных и безызлучательных переходов уровня, который оказался возбужденным. В зависимости от этого ап-конверсия выступает или как дополнительный канал тушения, или как способ накачки уровней с высокой энергией [3].

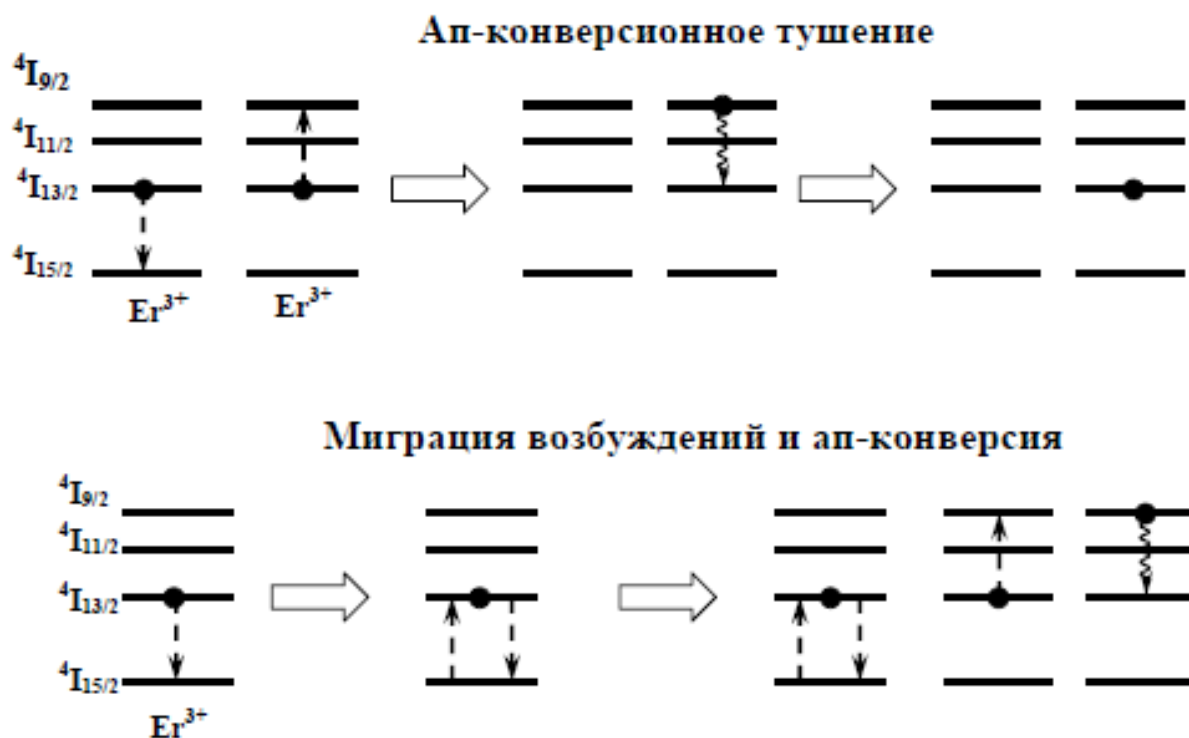


Рисунок 1.12 – Ап-конверсионное тушение люминесценции ионов Er^{3+} и влияние на него миграции возбуждений [3]

Миграция возбуждений

Термин «миграция возбуждений», или просто «миграция» означает передачу энергии возбуждения между центрами одного типа, когда один из центров находится на метастабильном уровне, а второй – в основном состоянии.

На первый взгляд, кажется, что миграция не должна влиять на параметры люминесценции. Действительно, в результате миграции происходит возбуждение центра, обладающего точно такими же свойствами. Однако оказывается, что влияние миграции на

люминесцентные параметры материалов разнообразно и очень важно, так как она модифицирует все описанные выше механизмы передачи энергии возбуждения.

Миграция по донорам доставляет энергию возбуждения к центрам, которые расположены в непосредственной близости с акцепторами. Благодаря этому увеличивается эффективность процессов передачи, в которых участвуют акцепторы (например, увеличивается эффективность сенсibilизации).

Миграция может не только улучшать, но и ухудшать люминесцентные свойства. Одним из примеров негативного влияния миграции является концентрационное тушение люминесценции. Оно состоит в том, что практически для всех материалов квантовый выход и время затухания люминесценции уменьшаются при увеличении количества люминесцентных центров. При этом в образцах с разным количеством люминесцентных центров концентрация тушителей (акцепторов) одна и та же. Данному эффекту не могли найти объяснение до тех пор, пока не учли влияние миграции энергии возбуждения по донорам, которая доставляет возбуждение к тушителям [3].

1.3 Ионы редкоземельных металлов

Люминесцентные свойства наночастиц, изучаемых в рамках данной работы, главным образом определяются характеристиками ионов редкоземельных металлов, легирующих матрицу основы наночастицы. Поэтому для теоретического исследования люминесцентных свойств наночастиц, легированных ионами редкоземельных металлов, необходимо изучить характеристики данных ионов.

В периодической таблице Менделеева группу редкоземельных элементов образуют атомы от лантана (атомный номер 57) до лютеция (атомный номер 71), а также элементы скандий, иттрий и лантан. Лантаноиды имеют сходные химические свойства, что обусловлено строением электронных оболочек их атомов: по мере увеличения заряда ядра структура двух внешних электронных оболочек не меняется, поскольку происходит заполнение электронами оболочки глубоколежащего 4f-уровня. Максимально возможное число электронов на f-уровне равно 14, что определяет число элементов семейства лантаноидов [6]. Несмотря на свое название, редкие земли не менее распространены в природе, чем олово или серебро. Излучение редкоземельных ионов (РЗИ) характеризуется высокой чистотой цвета, поэтому лантаноиды привлекательны для применения в качестве органических светодиодов (OLED), контрастных агентов для магнитно-резонансных и люминесцентных зондов в биологии [7,8]. Они также часто используются в лазерах, плазменных дисплеях и люминесцентных лампах [9,10].

Различные лантаноиды имеют похожие химические и спектроскопические свойства, поэтому они могут быть обсуждены в общих чертах.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Рисунок 1.13 – Периодическая таблица Менделеева. Лантаноиды (+скандий и иттрий) выделены зеленым цветом, актиноиды – серым

Редкоземельные ионы наиболее часто встречаются в состоянии окисления +3 из-за сочетания низкой энергии ионизации и высокой энергии сольватации [11]. Другие стабильные степени окисления, например, церий (4+) и европий (2+) возникают вследствие относительной устойчивости пустой, наполовину или полностью заполненной 4f оболочки. При увеличении атомного номера редкоземельного элемента от лантана до лютеция происходит уменьшение атомных и ионных радиусов. Это явление связано с неполным экранированием ядра 4f-электронами, что приводит к увеличению эффективного заряда ядра при заполнении f-орбитали.

Радиус f-орбитали в пространстве меньше, чем у заполненных 5s- и 5p-орбиталей, что приводит к так называемому экранированию 4f-электронов от окружающей среды внешними 5s- и 5p-орбиталями. Таким образом, f-электроны не участвуют в образовании химической связи, поэтому электростатические взаимодействия являются преобладающими в комплексах лантаноидов. Координационная геометрия определяется стерическими факторами лигандов и размерами редкоземельных ионов, что приводит к широкому диапазону возможных координационных сфер. Координационное число в комплексах лантаноидов колеблется от шести до двенадцати. Примеры координационных полиэдров для комплексов редкоземельных элементов с координационным числом восемь и девять, показаны на рисунке 1.14.

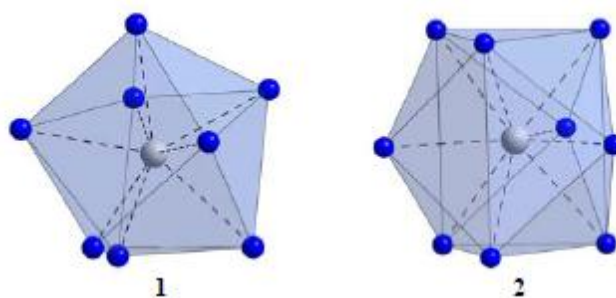


Рисунок 1.14 – Примеры координационных многогранников лантаноидов; (1) додекаэдр (симметрия D_{2d}), (2) тригональная призма (симметрия D_{3h})

Экранирование оптически активных 4f-электронов полностью заполненными 5s- и 5p-орбиталями сильно влияет на спектроскопические характеристики ионов редкоземельных металлов. В отличие от широких полос, наблюдаемых для ионов переходных металлов, электронные переходы лантаноидов обычно состоят из узких линий, как в спектрах люминесценции, так и в спектрах поглощения [12]. Изменение в локальном поле окружения иона редкоземельного элемента имеет незначительное влияние на 4f-электроны. Координация влияет только на тонкую структуру полос поглощения и испускания и не приводит к сильным изменениям положения пика. Редкоземельные ионы могут люминесцировать в ближней УФ-, видимой, ближней инфракрасной и инфракрасной областях спектра. Каждый ион имеет характеристический спектр поглощения и испускания.

Электронные переходы происходят при взаимодействии атомов или молекул с электрической или магнитной составляющей электромагнитного излучения. Электрические дипольные переходы запрещены правилом отбора Лапорта, в котором говорится, что электрические дипольные переходы должны сопровождаться изменением четности. В нецентральносимметричных системах существование электрических дипольных переходов может быть вызвано частичным смешением состояний разной четности ($4f^{n-1}$ и $5d$) или колебательными взаимодействиями [13,14]. Такие вынужденные электрические дипольные переходы имеют малую интенсивность. Молярные коэффициенты экстинкции для 4f–4f переходов, как правило, равны около $10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. В спектрах лантаноидов также может наблюдаться другой тип переходов – магнитный дипольный переход. У магнитных дипольных переходов другие правила отбора по сравнению с электрическими дипольными переходами, однако их интенсивность ниже [15]. Правила отбора для f–f переходов в редкоземельных ионах приведены в таблице 1.1 [16].

Таблица 1.1 – Правила отбора для f–f переходов в редкоземельных ионах между $^{2S+1}L_J$ энергетическими уровнями (S – общий спиновый момент, L – общий атомный орбитальный момент и J – полный угловой момент).

Тип перехода	Правила отбора	Сила осцилляторов
Электрический дипольный (ED) $4f^N-4f^{N-1}5d$ (с изменением четности)	$\Delta S=0$; $ \Delta L \leq 1$; $ \Delta J \leq 1$; переходы $J=0 \leftrightarrow J'=0$ и $L=0 \leftrightarrow L'=0$ запрещены	$\sim 0.01-1$
Вынужденный электрический дипольный $4f^N-4f^N$ (без изменения четности)	$\Delta S=0$; $ \Delta L \leq 6$; $ \Delta J = 2, 4, 6$ если $L=0$ или $L'=0$; $ \Delta J \leq 6$; $ \Delta J = 2, 4, 6$ если $J=0$ или $J'=0$; переходы $J=0 \leftrightarrow J'=0$ и $L=0 \leftrightarrow L'=0$ запрещены	$\sim 10^{-4}$ от ED
Магнитный дипольный (MD) $4f^N-4f^N$	$\Delta S=0$; $\Delta L=0$; $ \Delta J \leq 1$; переход $J=0 \leftrightarrow J'=0$ запрещен	$\sim 10^{-6}$ от ED
Электрический квадрупольный (EQ) $4f^N-4f^N$	$\Delta S=0$; $ \Delta L \leq 2$; $ \Delta J \leq 2$; переходы $J=0 \leftrightarrow J'=0, 1$ и $L=0 \leftrightarrow L'=0, 1$ запрещены	$\sim 10^{-10}$ от ED
Электрический дипольный с участием фонона $4f^N-4f^N$	такие же, как у вынужденного электрического дипольного перехода	$\sim 10^{-7}-10^{-10}$ от ED

Спектры люминесценции редкоземельных ионов характеризуются узкими линиями излучения. Поглощение лантаноидов, как правило, слабо, так как переходы из основного состояния запрещены правилами отбора. Ионы редкоземельных металлов могут излучать как видимый свет Eu^{3+} (красный), Eu^{2+} (синий), Tb^{3+} (зеленый), Sm^{3+} (оранжевый) и Tm^{3+} (синий), так и свет в ближнем ИК диапазоне Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} .

Ниже обсуждаются некоторые спектроскопические особенности редкоземельных элементов.

Энергетические уровни в редкоземельных ионах

В электронной конфигурации $4f^N$ лантаноидов возможно существование нескольких энергетических состояний, обозначаемых $^{2S+1}L_J$, где S – общий спиновый момент, L – общий атомный орбитальный момент и J – полный угловой момент. Эти уровни $^{2S+1}L_J$ находятся следующим образом: f-электроны могут занимать семь 4f-орбиталей по-разному, пока два

электрона не имеют одинаковый набор квантовых чисел (принцип Паули). Принимая во внимание электростатические взаимодействия между 4f-электронами, т.е. их отталкивание, и группируя состояния с одинаковой энергией, понятно, что энергетические уровни конфигурации $4f^N$ расщепляются на ^{2S+1}L подуровней. Следующее возмущение, влияющее на расщепление уровней, – это спин-орбитальное взаимодействие. Это взаимодействие между спином магнитного момента электрона и полем, создаваемым из-за движения электрона вокруг ядра. Когда отталкивание электронов гораздо больше спин-орбитального взаимодействия, смещением различных ^{2S+1}L термов можно пренебречь и уровни расщепляются на $^{2S+1}L_J$ подуровни. В этом случае полный угловой момент J задается связью L и S . Это приближение называется схемой Рассела-Саундерса. В противном случае, когда спин-орбитальное взаимодействие больше, чем отталкивание электронов, реализуется схема J-J связи. В этом случае смешиваются подуровни с одинаковым значением J , но разными L и S . РЗИ лучше всего описываются промежуточной моделью связи, в которой собственными значениями энергий уровней являются линейные комбинации состояний Рассела-Саундерса. Поэтому отдельные уровни энергии в энергетических диаграммах лантаноидов описываются в терминах уровней Рассела-Саундерса.

Обозначение $^{2S+1}L_J$ описывает уровень свободного иона. При помещении иона в какую-либо матрицу основы сферическая симметрия свободного иона разрушается из-за окружающих лигандов, которые вызывают электростатическое взаимодействие между 4f-электронами РЗИ и своим электрическим полем. Отдельные J -уровни расщепляются на подуровни из-за кристаллического поля, однако это расщепление очень мало благодаря эффективному экранированию f-электронов. Схема расщепления энергетических уровней приведена на рисунке 1.15.

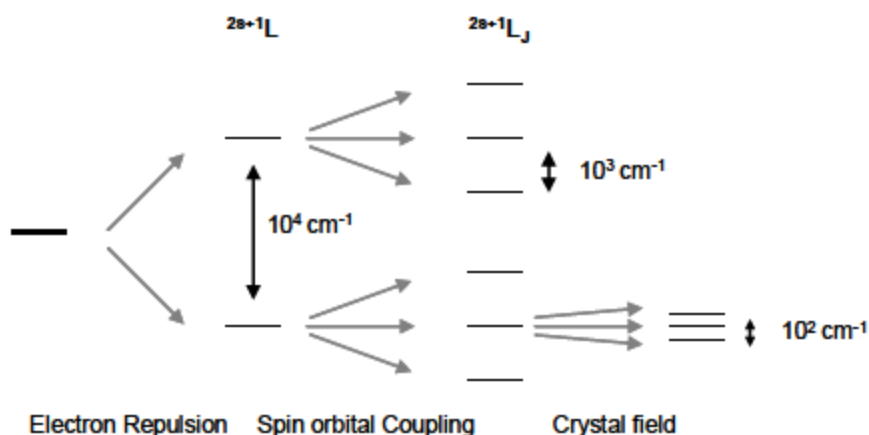


Рисунок 1.15 – Схема расщепления энергетических уровней для ионов РЗИ с конфигурацией $4f^N$

Сверхчувствительные переходы

Как упоминалось ранее, положения энергетических уровней f-электронов практически не зависит от изменения кристаллического поля окружения из-за эффективного экранирования внешними 5s- и 5p-орбиталями. В результате окружение РЗИ не сильно влияет на интенсивность переходов. Однако, некоторые переходы очень чувствительны к малейшим изменениям в координационной сфере лантаноидов. Эти переходы называются «сверхчувствительными», они подчиняются правилам отбора $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ и $|\Delta J| \leq 2$ [17]. Анализ спектроскопических данных сверхчувствительных переходов является полезным инструментом при изучении лантаноидов. Наиболее важные сверхчувствительные переходы показаны в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Наиболее важные сверхчувствительные переходы в спектрах поглощения (\leftarrow) и люминесценции (\rightarrow)

РЗИ	Сверхчувствительный переход	Волновое число, см^{-1}	Длина волны, нм
Nd^{3+}	${}^4\text{G}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	17300	586
Sm^{3+}	${}^4\text{F}_{1/2}, {}^4\text{F}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	6400	1562
Eu^{3+}	${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	18700	535
	${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	21500	465
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16300	613
Dy^{3+}	${}^6\text{F}_{11/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	7700	1299
Ho^{3+}	${}^5\text{G}_6 \leftarrow {}^5\text{I}_8$	22100	451
	${}^3\text{H}_6 \leftarrow {}^5\text{I}_8$	27700	361
Er^{3+}	${}^2\text{H}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	19200	521
	${}^4\text{G}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	26400	378

Безызлучательные процессы

Если энергетический зазор между возбужденным состоянием и следующим нижележащим уровнем относительно небольшой, то кроме излучательного процесса, проводящего к появлению фотона, существуют довольно большая вероятность безызлучательного тушения. Безызлучательная релаксация возможна при участии колебаний кристаллической решетки (фононов решетки). Этот тип безызлучательного распада называют многофононной релаксацией [18]. Маленький энергетический зазор между возбужденным состоянием и нижележащим уровнем и/или высокие энергии фононов кристаллической решетки увеличивают вероятность многофононной релаксации [19]. Сильным тушителем

люминесценции РЗИ являются также высокоэнергетичные колебания ОН групп. Другим типом безызлучательного распада является передача энергии.

Процессы передачи энергии

Передача энергии между молекулами возможна, когда есть какое-либо взаимодействие. Это физическое взаимодействие может быть либо мультиполь-мультипольным (Ферстеровский механизм), либо обменным взаимодействием (Декстеровский механизм). Передача энергии в Декстеровском механизме предполагает перенос электронов от сенсibilизатора S к акцептору A. Для этого необходимо хорошее перекрытие орбиталей, что практически невозможно для f-орбиталей, так как они защищены от окружающей среды заполненными 5s- и 5p-орбиталями. Передача энергии в Ферстеровском механизме связана с перекрытием спектров излучения сенсibilизатора S и поглощения акцептора A.

Антенна-эффект

Как обсуждалось ранее, интенсивность поглощения f–f переходов РЗИ по своей природе очень мала. Интенсивность люминесценции может быть увеличена за счет использования эффекта антенны, т.е. помещения ионов редкоземельных металлов в органический комплекс с большим коэффициентом экстинкции (рисунок 1.16). Таким образом, для создания хорошо люминесцирующих комплексов с РЗИ необходимо оптимизировать процесс переноса энергии от лиганда к РЗИ для получения максимально возможной эмиссии, соответствующей интра-конфигурационным переходам 4f–4f. [20].

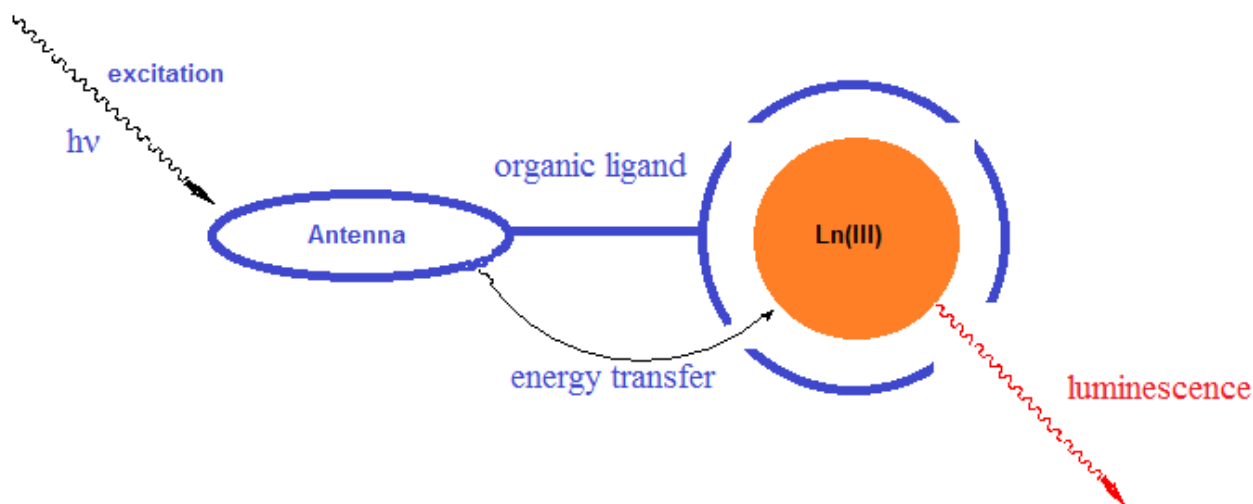


Рисунок 1.16 – Иллюстрация антенна-эффекта

Вайсман впервые наблюдал процесс сенсibilизации, при котором происходит передача энергии от координированных лигандов к центральному иону металла [21]. Механизм передачи энергии от органических лигандов иону редкоземельного металла включает три стадии: (1) сильное поглощение лиганда из основного синглетного (S_0) в возбужденное синглетное состояние (S_1); (2) безызлучательный распад состояния S_1 в триплетное состояние (T_1) через

интеркомбинационную конверсию и (3) безызлучательный перенос энергии из состояния T_1 лиганда в возбужденное состояние иона Ln^{3+} [22–24]. В некоторых случаях наблюдается прямая передача энергии от синглетного состояния S_1 возбужденному уровню иона Ln^{3+} [25]. Упрощенная схема этих процессов передачи энергии приведена на рисунке 1.17.

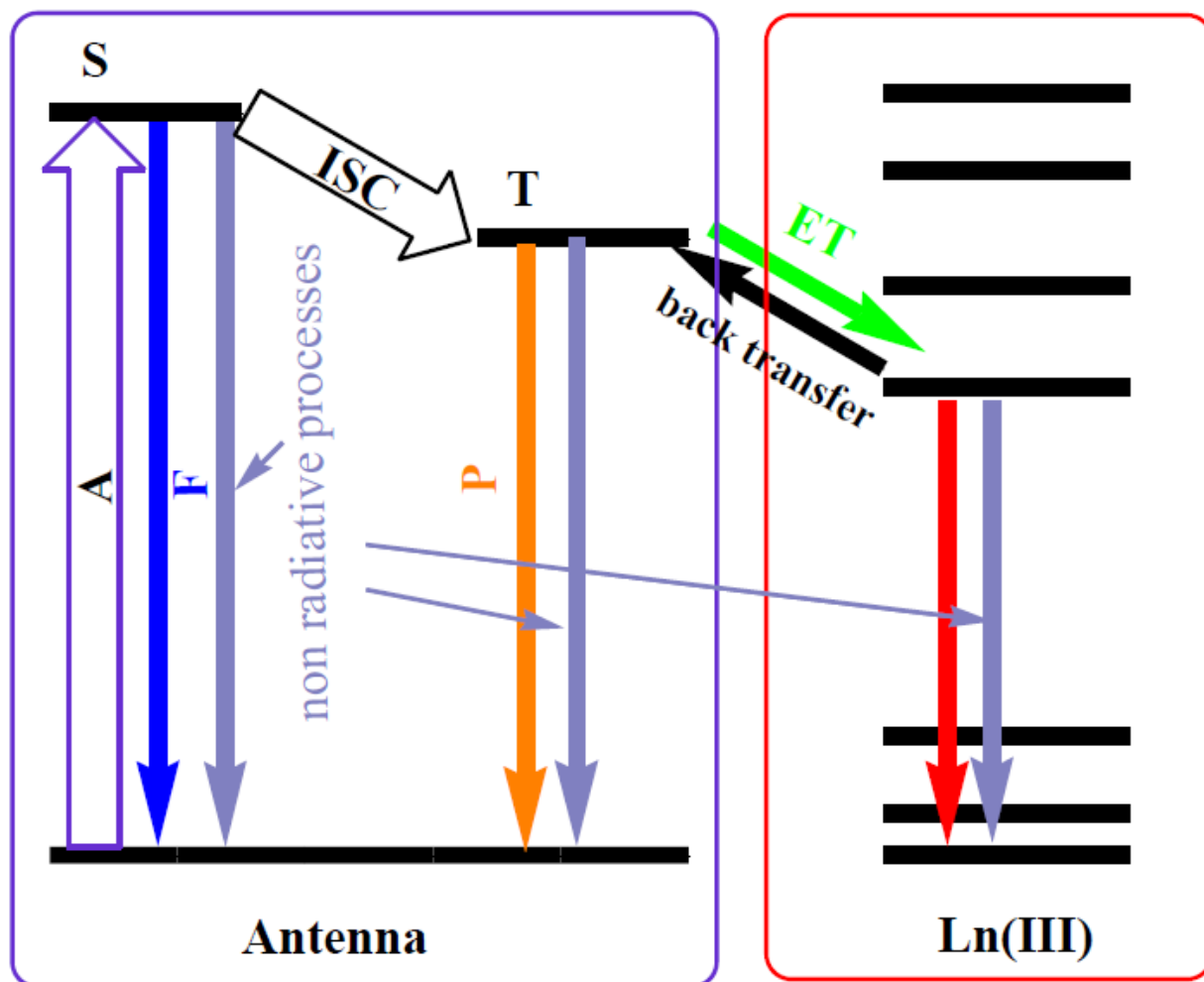


Рисунок 1.17 – Схематическое представление фотофизических процессов в комплексах с РЗИ

В настоящее время многие комплексы лантаноидов сконструированы таким образом, чтобы оптимизировать эффект антенны и максимально усилить люминесценцию [26–30].

Ион Eu^{3+} в качестве люминесцентного зонда

Из всех редкоземельных элементов ионы европия наиболее широко используются в спектроскопических исследованиях. Eu^{3+} сочетает в себе интенсивную люминесценцию в красной области и относительно легко интерпретируемый спектр. Относительные интенсивности и расщепление пиков в спектрах позволяют определить симметрию локального окружения. Особое внимание уделяется переходам $^5D_0-^7F_0$, 7F_1 , и 7F_2 .

В теории переход $^5D_0-^7F_0$ состоит только из одной линии. Наличие дополнительного расщепления, как правило, указывает на существование нескольких различных положений

ионов европия в кристаллической решетке. Однако, интенсивность этого перехода очень мала, так как он запрещен всеми правилами отбора для электронных дипольных переходов. Если локальная симметрия довольно высокая или когда есть центр инверсии, в спектре не будет данного перехода. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ имеет преимущественно магнитный дипольный характер. Его интенсивность практически не зависит от окружающей среды. Относительные интенсивности остальных пиков часто сообщают относительно перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Полученное значение является мерой поляризуемости среды. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ является сверхчувствительным переходом. Его интенсивность и расщепление непосредственно связаны и очень чувствительны к изменениям в окружении РЗИ. Точечная группа симметрии комплекса европия может быть определена из спектра люминесценции, используя схему, представленную на рисунке 1.18.

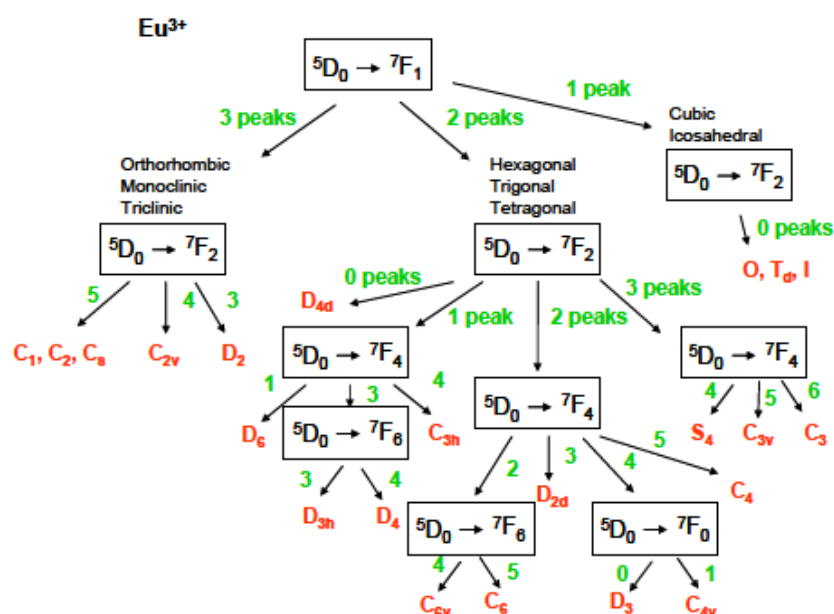


Рисунок 1.18 – Схема для определения точечной группы симметрии люминесцентного иона Eu^{3+} [15]

Все ионы редкоземельных металлов имеют уникальные свойства из-за заполнения электронами оболочки глубоколежащего 4f-уровня. Тем самым эти электроны, которые играют роль оптических, являются довольно эффективно экранированными от внешних полей полностью заполненными 5s- и 5p-оболочками. Однако, некоторые переходы очень чувствительны к малейшим изменениям в координационной сфере лантаноидов. Анализ спектроскопических данных сверхчувствительных переходов является полезным инструментом при изучении окружения редкоземельных ионов и симметрии локальных кристаллических полей.

1.4 Свойства оксидов, легированных ионами редкоземельных металлов

1.4.1 Структурные свойства оксидных матриц основы

Среди большого количества соединений, легированных редкоземельными ионами, большой интерес привлекают оксиды [31–33]. Большая часть оксидов редкоземельных металлов термически стабильна, а также химически активна, потому их часто выбирают в качестве матрицы. Наиболее стабильным состоянием для редкоземельных металлов в оксидах является трехвалентное состояние, то есть молекулярная формула большинства простых оксидов – R_2O_3 .

В данной работе в качестве матриц использовались алюмоиттриевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$ или YAG), ванадат иттрия (YVO_4) и оксид иттрия (Y_2O_3). При легировании данных матриц ионами европия в кристаллической решетке происходит замещение ионов иттрия, обладающих близкими размерами.

Чистый, нелегированный монокристалл YAG – это бесцветный, твердый, прозрачный кристалл кубической симметрии. Его оптические свойства изотропны – показатель преломления не зависит от направления распространения света и его поляризации. Редкоземельные ионы имеют точечную симметрию D_2 . На рисунке 1.19 показана модель кристаллической решетки алюмоиттриевого граната YAG [34]. Идеальные гранаты, как правило, описываются в терминах объемно-центрированной кубической ячейки из 160 атомов, которая содержит 8 ячеек $A_3B'_2B''_3O_{12}$, где A, B' и B'' – ионы, обладающие разной симметрией. В алюмоиттриевом гранате ионы иттрия ($A \equiv Y$) имеют восемь связей и образуют додекаэдрическую структуру. B' – это ионы алюминия с октаэдрическим, а B'' – с тетраэдрическим окружением.

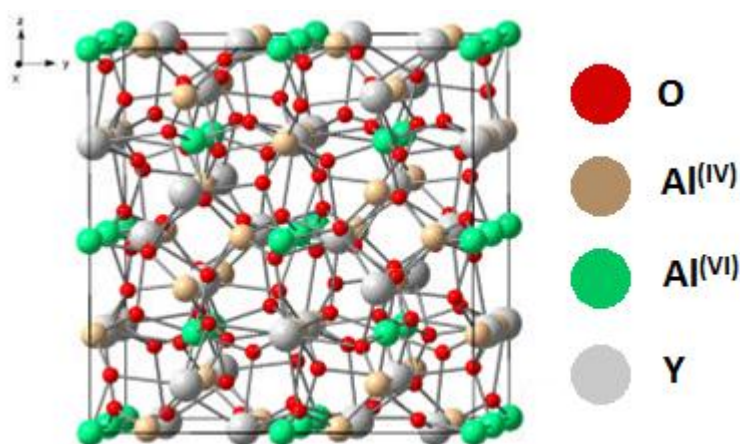


Рисунок 1.19 – Модель решетки алюмоиттриевого граната YAG

Ванадат иттрия имеет цирконоподобную структуру с пространственной группой $I4_1/amd$. Модель кристаллической решетки YVO_4 представлена на рисунке 1.20. Ионы ванадия имеют тетрагональную симметрию, а редкоземельные ионы занимают позиции D_{2d} . Главная структурная единица YVO_4 – цепь, чередующаяся тетраэдрическими VO_4 и полиэдрическими YO_8 , что составляет треугольный додекаэдр. Две грани разделены VO_4 , а четыре – додекаэдрами, 12 граней остаются неразделенными. Восемь стрелок указывают позиции кислорода вокруг центрального иттрия в YO_8 [35].

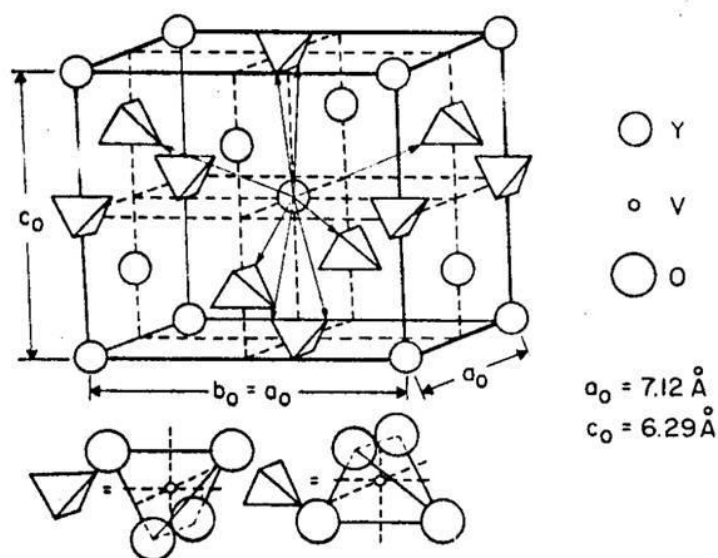


Рисунок 1.20 – Модель решетки YVO_4

Оксид иттрия образует белые кристаллы кубической сингонии с пространственной группой $Ia3$. Структура с кубической решеткой устойчива до 2325°C и при более высоких температурах оксид иттрия переходит в другую модификацию – гексагональную. Кроме того, при температуре 550°C и давлении 3.5 МПа происходит переход в фазу с моноклинной сингонией.

На рисунке 1.21 представлена модель кристаллической решетки кубической модификации оксида иттрия. Полная ячейка содержит 48 ионов кислорода и 32 иона иттрия, причем каждые 6 из 8 ионов иттрия расположены приблизительно в центре куба. Полная ячейка состоит из $4 \times 4 \times 4$ миникубов, здесь представлена наглядная модель $2 \times 2 \times 1$. В 3 из 4 миникубов ионы кислорода попадают на их диагонали [36].

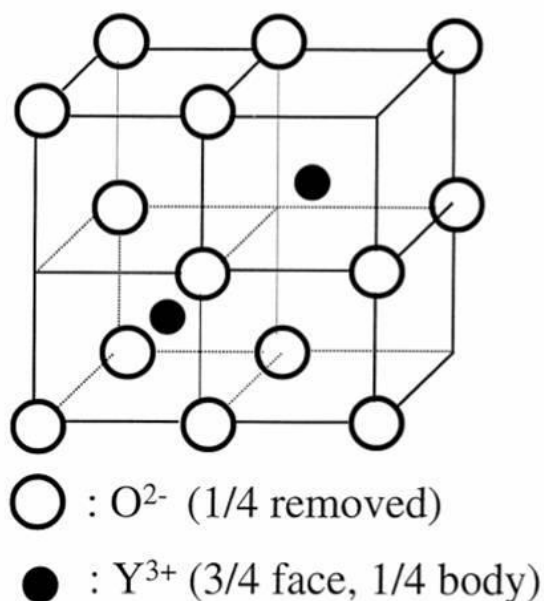


Рисунок 1.21 – Модель решетки оксида иттрия Y_2O_3

1.4.2 Влияние различных характеристик наночастиц на люминесцентные свойства

На люминесцентные свойства частиц, легированных ионами редкоземельных металлов, влияет большое количество различных факторов. Несмотря на то, что люминесценция в основном определяется природой редкоземельного иона, матрица, в которую внедрен данный ион, посредством своего кристаллического поля влияет на положения максимумов люминесцентных линий. Интенсивность люминесценции зависит от метода и температурного режима синтеза, состава матрицы основы, размера и формы наночастиц, а также от концентрации редкоземельного иона. Влияние всех перечисленных выше факторов на люминесцентные свойства изучается в данном разделе.

В настоящее время разработано большое количество различных методов синтеза наночастиц, легированных редкоземельными металлами [37,38], в том числе механохимический [39–41], микроволновый [42], сольватермальный [43,44] сонохимический [45], осаждение из растворов [46,47], золь-гель [48,49]. Одним из наиболее недорогих и удобных методов синтеза нанокристаллических порошков является метод Печини (одна из разновидностей золь-гель метода) [50]. Однако его главным недостатком является образование сильно агломерированных наночастиц. Поэтому в данной работе для синтеза образцов применялись модифицированные методы, основанные на несложном методе Печини, позволяющие уменьшить агломерацию продуктов синтеза.

Сравнение люминесцентных свойств наночастиц, легированных РЗИ, синтезированных разными методами было проведено авторами [51]. В этой работе исследовались образцы

$Y_2O_3:Eu$, синтезированные методом сгорания (CS), гидротермальным методом (HT), методом спрей-пиролиза (SP) и методом осаждения (CP). Выяснилось, что метод синтеза сильно влияет на морфологию и размер получившихся частиц. На рисунке 1.22 представлены микрофотографии синтезированных образцов. Как видно, частицы, полученные методами сгорания и осаждения, образуют жесткие агломераты с размером более 2 мкм. Частицы, синтезированные гидротермальным методом, имеют игольчатую форму с длиной около 1–2 мкм и шириной 50 нм. Порошки, приготовленные методом спрей-пиролиза, состоят из неагломерированных частиц сферической формы с размерами 500 нм – 1 мкм.

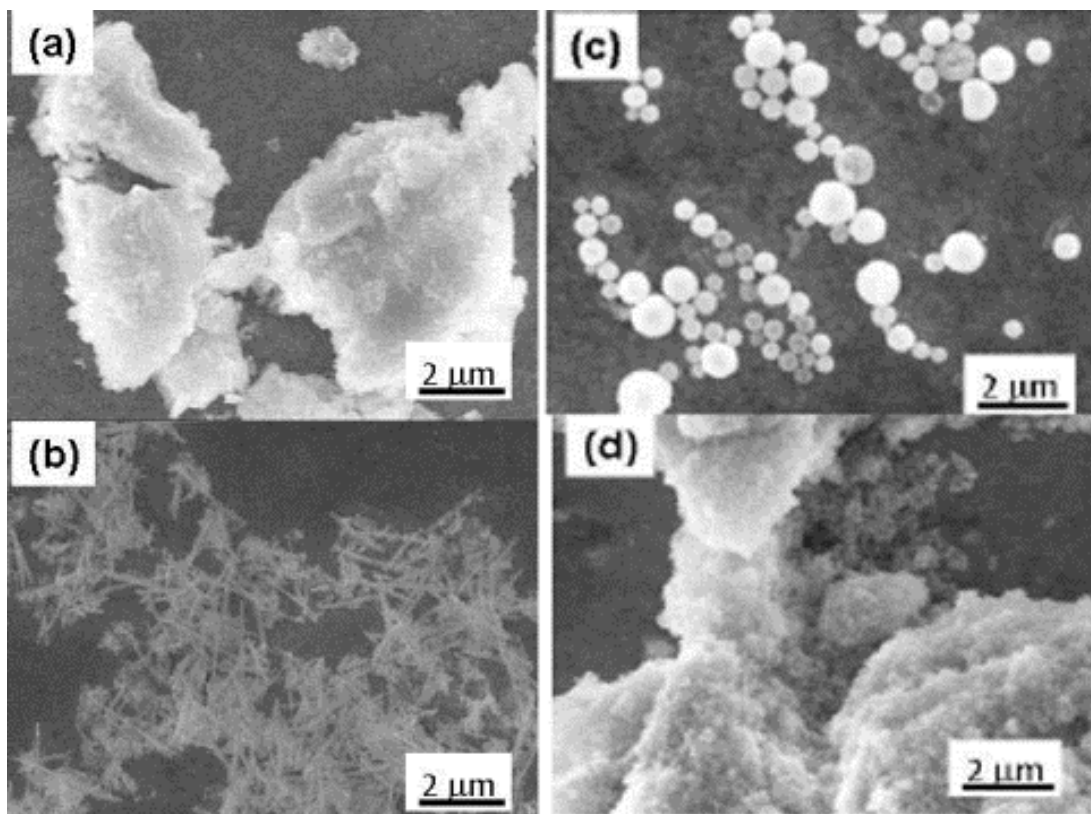


Рисунок 1.22 – Микрофотографии образцов $(Y_{0.97}Eu_{0.03})_2O_3$, синтезированных методами (a) сгорания, (b) гидротермальным, (c) спрей-пиролиза, (d) осаждения [51]

Спектры люминесценции образцов $(Y_{0.97}Eu_{0.03})_2O_3$ при возбуждении длиной волны около 250 нм представлены на рисунке 1.23. Стоит отметить, что метод синтеза не влияет на положение и ширину люминесцентных линий. Наибольшая интенсивность излучения наблюдалась для порошков, полученных способом осаждения. Данный факт объясняется размером кристаллитов и морфологией получившихся частиц.

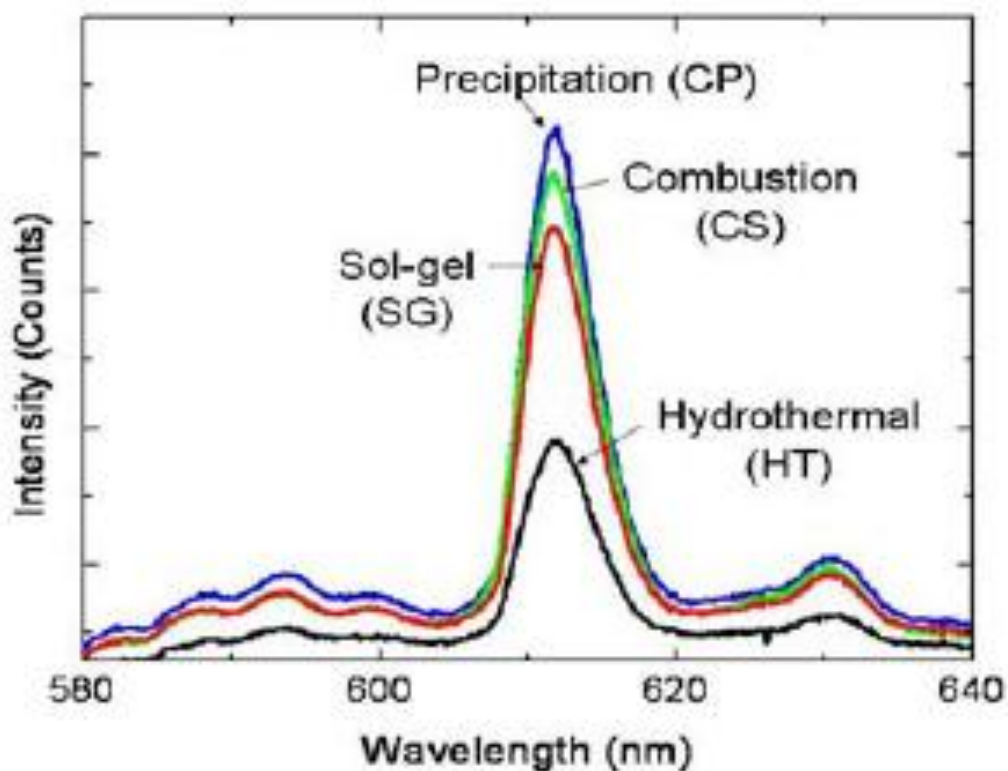


Рисунок 1.23 – Спектры люминесценции порошков $(Y_{0.97}Eu_{0.03})_2O_3$, синтезированных различными методами [51]

Изучению влияния морфологии частиц на люминесценцию посвящено довольно большое количество работ [52–56]. Авторы [57] исследовали частицы $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ различной формы и размера. Разная форма частиц достигалась за счет варьирования соотношения начальных реагентов, добавления ионов Li^+ при синтезе или времени синтеза. Таким образом, были получены сферические наночастицы, нанодиски, нанотреноги и нанотреугольники.

На рисунках 1.24 и 1.25 изображены морфология и структурные характеристики частиц $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, полученных при различных условиях синтеза. Средний размер сферических наночастиц равен 5 нм. Увеличение количества ацетата РЗИ при синтезе приводит к формированию нанодисков с размерами ~ 10 нм/ ~ 1.3 нм.

Добавление ионов Li^+ в реакцию смесь приводит к синтезу тонких нанотреног и нанотреугольников (рисунок 1.25). Увеличение времени реакции приводит к плавному изменению формы от нанотреног через промежуточную форму к нанотреугольникам. Средний размер этих частиц составляет около 40 нм, причем их толщина не превышает 2 нм.

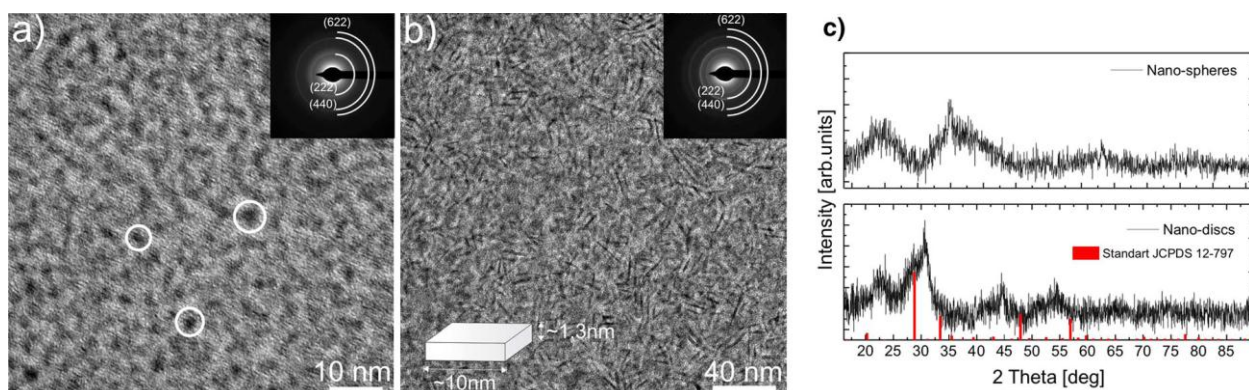


Рисунок 1.24 – ПЭМ изображения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, полученных с добавлением (а) 1 ммоль и (б) 2 ммоль ацетатов РЗИ. (с) Дифрактограммы наносфер, нанодисков $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и стандартной карточки кубического Gd_2O_3 (JCPDS 12-797) [57]

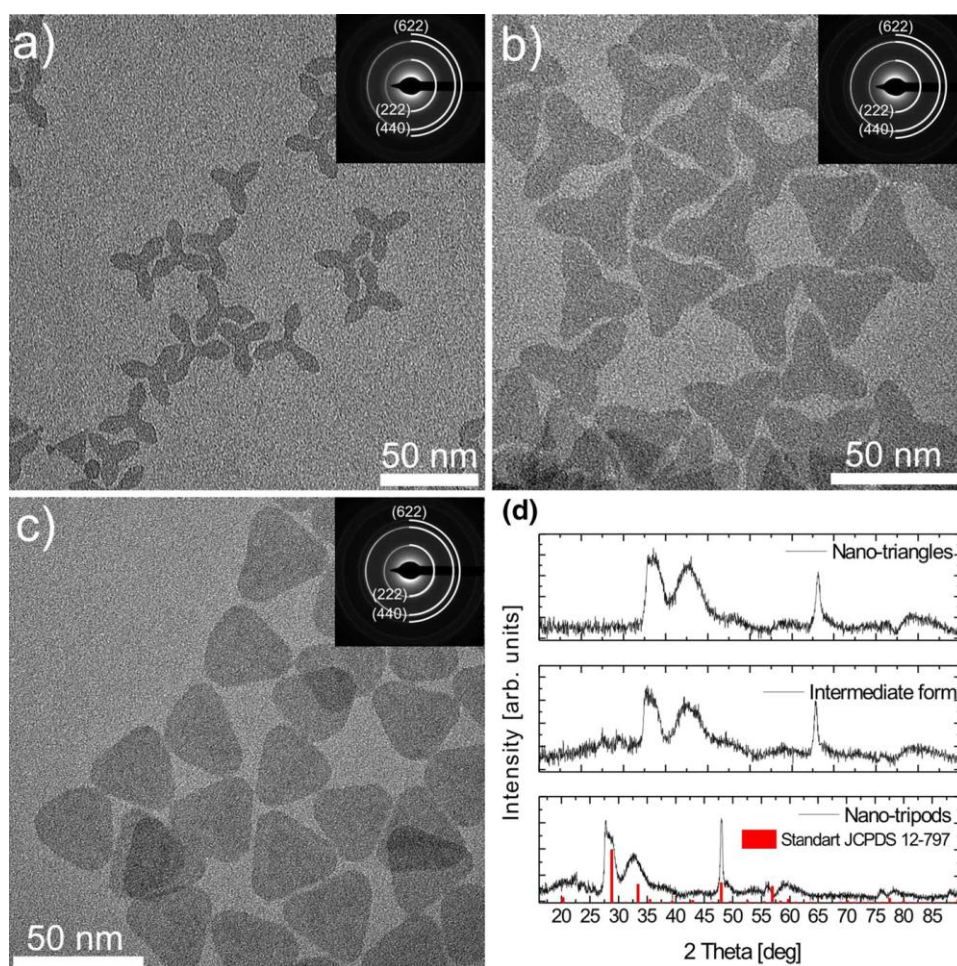


Рисунок 1.25 – ПЭМ изображения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ полученных при добавлении Li^+ с временем синтеза (а) 45 минут, (б) 1.5 часа, (с) 3.5 часа. (д) Дифрактограммы нанотреног, наночастиц промежуточной формы, нанотреугольников $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и стандартной карточки кубического Gd_2O_3 (JCPDS 12-797) [57]

Спектры люминесценции наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении длиной волны 266 нм представлены на рисунках 1.26 и 1.27. Все люминесцентные линии соответствуют электронным переходам внутри оболочки 4f с метастабильного уровня $^5\text{D}_0$ на нижние уровни $^7\text{F}_J$. В случае наносфер и нанодисков линии эмиссии уширены из-за маленького размера частиц по сравнению с нанотреногами и нанотреугольниками.

Спектры люминесценции образцов были измерены при разных параметрах, поэтому определить наиболее эффективный с точки зрения люминесценции образец из полученных спектров нельзя. При помощи дополнительных исследований было выяснено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают нанотреноги и нанотреугольники. Однако нельзя утверждать, что данные формы наночастиц являются наилучшими, так как сравнивались наночастицы не только разной формы, но и разного размера.

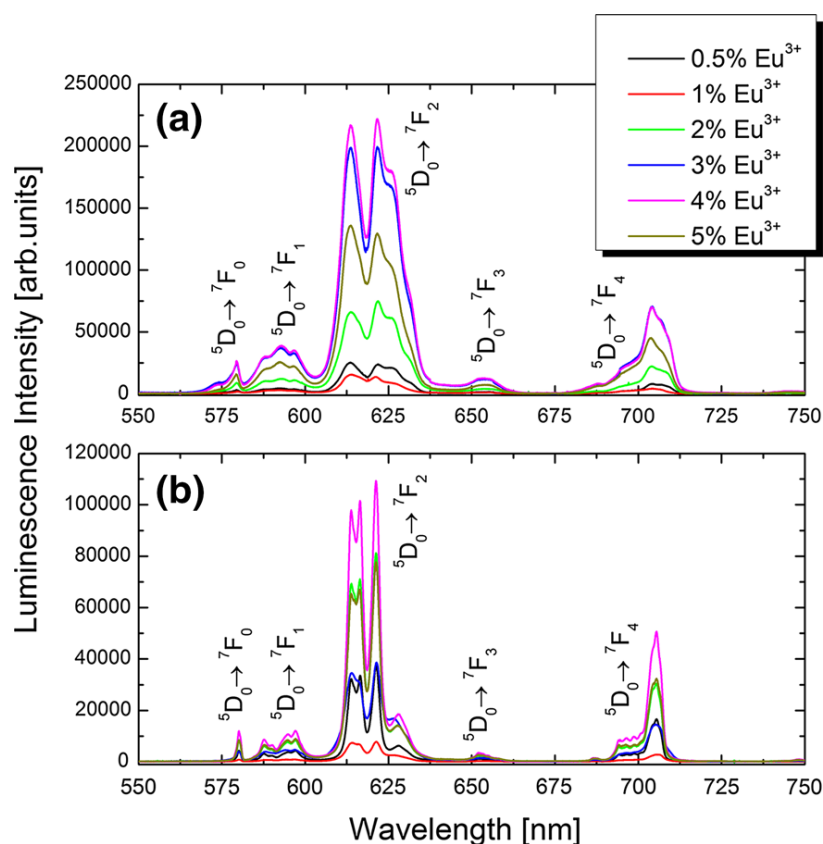


Рисунок 1.26 – Спектры люминесценции (a) наносфер и (b) нанодисков Gd_2O_3 , легированных различным количеством ионов Eu^{3+} [57]

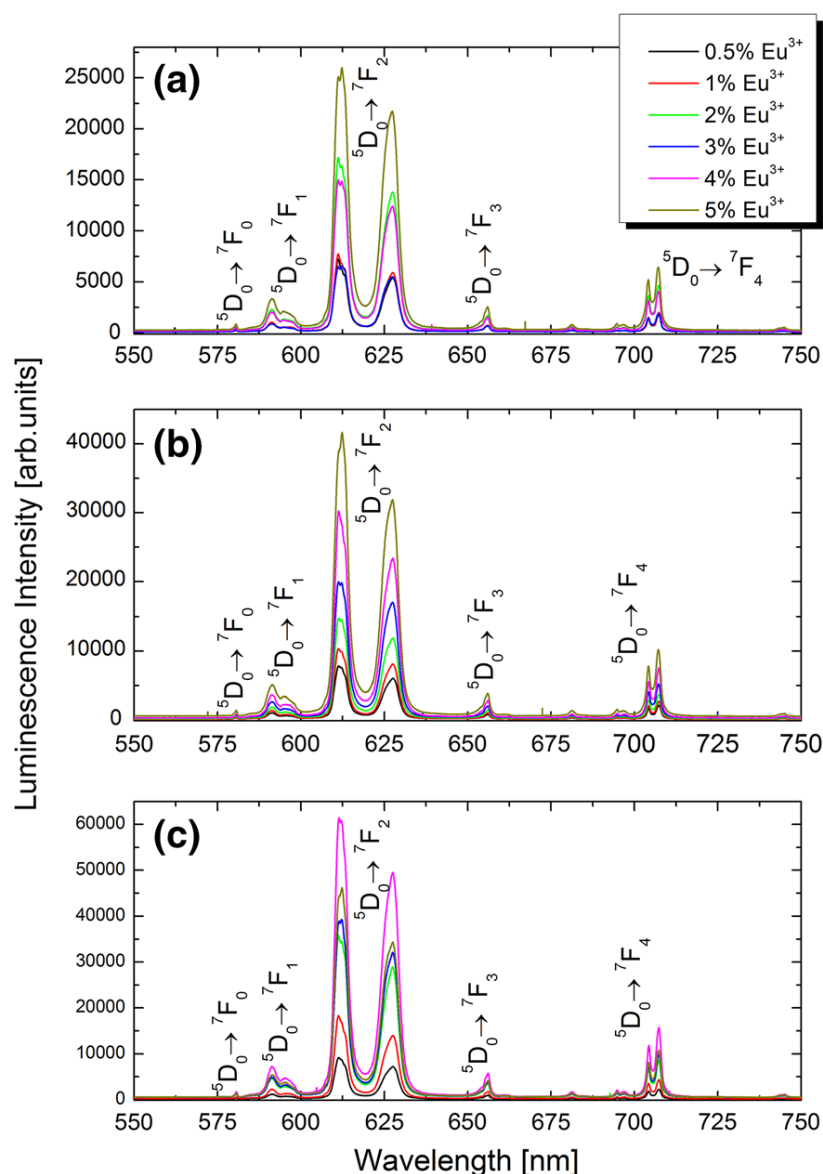


Рисунок 1.27 – Спектры люминесценции (а) нанотренов, (б) наночастиц промежуточной формы и (с) нанотреугольников Gd_2O_3 , легированных различным количеством ионов Eu^{3+} [57]

Авторы [58] синтезировали образцы наночастиц ванадата иттрия, легированного европием или диспрозием, примерно одинакового размера, но разных форм, которые они назвали «наноизюм», «нановиноград» и «наноящички». Для их получения был использован гидротермальный метод синтеза. Изменение формы получали за счет варьирования значения pH и добавления бромид цетилтриметил аммония («нановиноград») или додецилсульфата калия («наноящички»).

Внешний вид и распределение по размерам синтезированных наночастиц показаны на рисунке 1.28 (изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскопа).

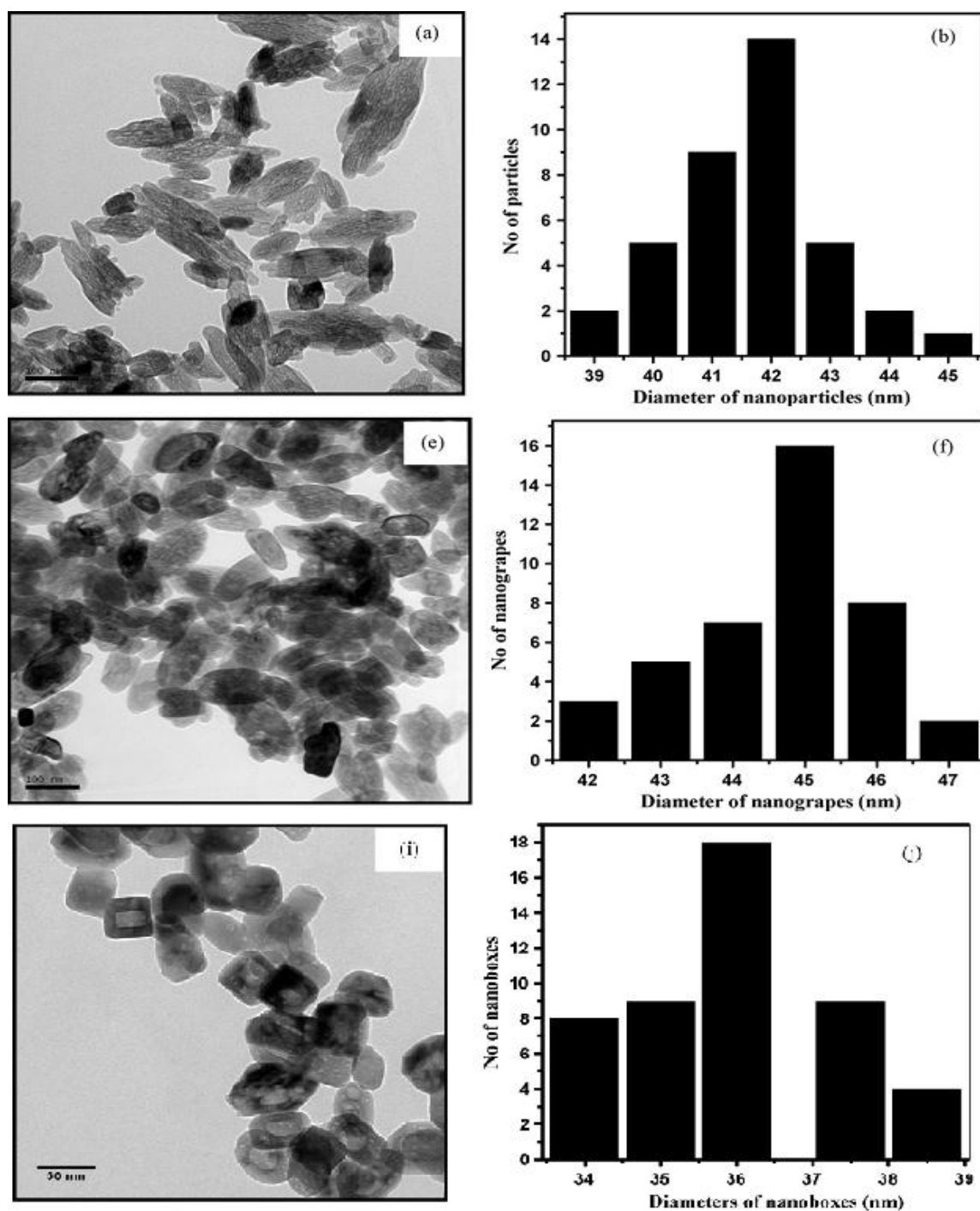


Рисунок 1.28 – Внешний вид и распределение по размерам (a,b) «наноизюма», (c,f) «нановинограда» и (i, j) «наноящичков» $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ [58]

Спектры люминесценции наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ различных форм приведены на рисунке 1.29.

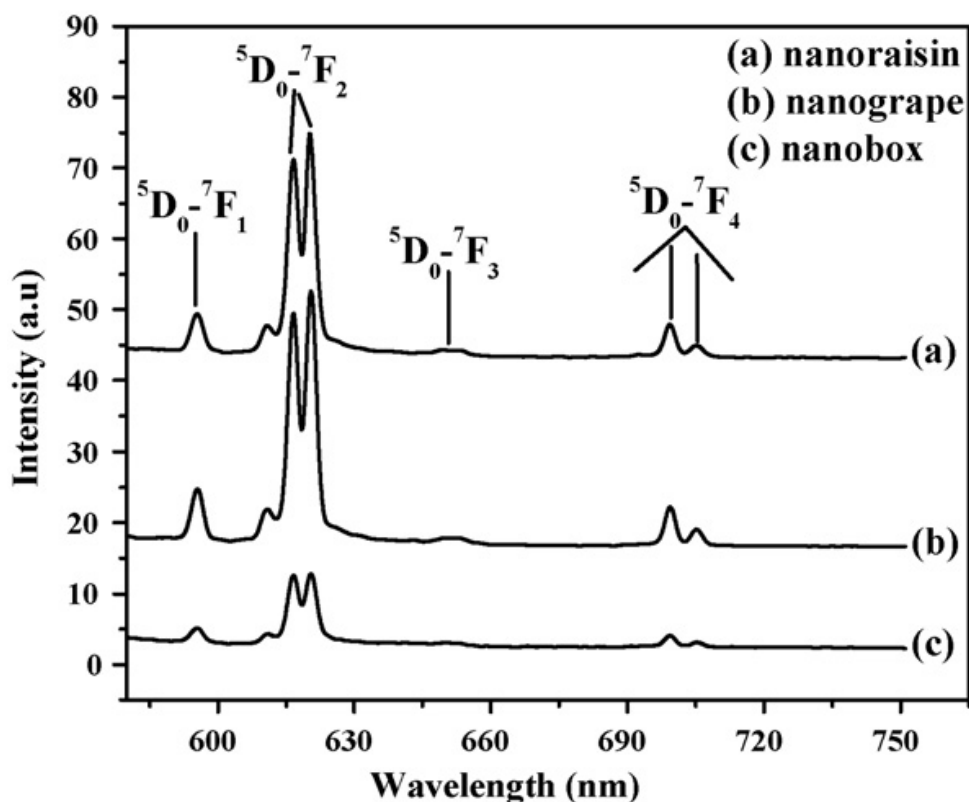


Рисунок 1.29 – Спектры люминесценции образцов $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, состоящих из разных форм частиц: (a) – «наноизюм», (b) – «нановиноград», (c) – «наноящики» [58]

Спектры люминесценции измерялись в одинаковых условиях при возбуждении излучением с длиной волны 280 нм. Интенсивность люминесценции, соответствующей переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ сильно зависит от структуры, так как эти переходы запрещены правилами отбора, и запрет снимается за счет смешения 5d и 4f состояний европия. Как видно из рисунка, наиболее интенсивной люминесценцией обладает «нановиноград». Интенсивность перехода в результате сильно зависит от величины электрического поля. В кристаллической решетке ванадата иттрия атомы европия замещают атомы иттрия в додекаэдрической координации. Отношение интенсивностей $I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_1)$ является мерой нарушения симметрии относительно центральносимметричного положения иона Eu^{3+} в матрице. Чем больше величина этого отношения, тем менее симметрично окружение иона европия в данной матрице. Соответствующие значения для частиц разной морфологии приведены в таблице 1.3. Эти данные показывают, что симметрия окружения редкоземельного иона убывает в следующем ряду: «нановиноград» → «наноящики» → «наноизюм». Изменение симметрии положения иона европия сопровождается изменением цвета люминесценции.

Таблица 1.3 – Значения отношений интенсивностей люминесценции красной и оранжевой полос для различных типов частиц, составляющих образец $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при содержании Eu 0.5, 2, 4, 6 ат.%

Морфология основы	Eu^{3+} 0.5 ат%	Eu^{3+} 2 ат%	Eu^{3+} 4 ат%	Eu^{3+} 6 ат%
наноизюм	5.04	5.12	4.99	5.01
нановиноград	4.29	4.36	4.34	4.34
наноящик	4.49	4.52	4.54	4.51

Влияние размера частиц на люминесцентные свойства исследовано в следующих работах [59–63]. Известно, что если частицы исследуемого порошка имеют размеры, сравнимые с длиной волны падающего излучения, наблюдается интенсивное рассеяние света, приводящее к уменьшению интенсивности люминесценции.

Авторы [64] исследовали частицы $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ различного размера (5 нм, 20 нм, 3 мкм), синтезированные методом сгорания. Спектры люминесценции, нормированные на интенсивность магнитного дипольного перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, представлены на рисунке 1.30.

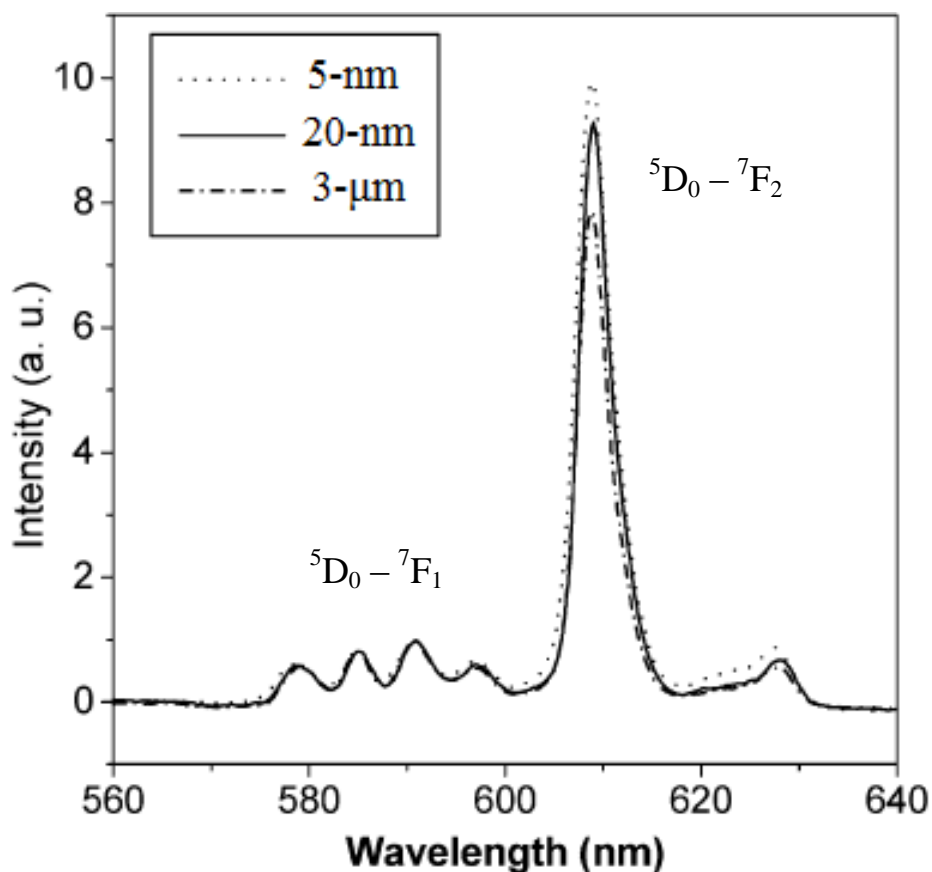


Рисунок 1.30 – Спектры люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ частиц различных размеров [64]

Полосы люминесценции соответствуют переходам ${}^5D_0-{}^7F_1$. Как видно из рисунка 1.30, отношение интенсивности перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ к интенсивности перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ увеличивается с уменьшением размера наночастиц.

Известно, что ${}^5D_0-{}^7F_2$ – вынужденный электрический дипольный переход, а ${}^5D_0-{}^7F_1$ – магнитный дипольный переход. Отношение интенсивностей этих переходов зависит от симметрии окружения редкоземельного иона Eu. Чем меньше симметрия окружения ионов европия, тем больше вероятность электрического дипольного перехода по сравнению с магнитным.

При уменьшении размеров наночастиц происходит увеличение величины поверхность/объем и как следствие все больше атомов располагаются на поверхности. При таком расположении атомов увеличивается количество поверхностных дефектов, которые ухудшают пространственную симметрию окружения Eu^{3+} . В результате увеличивается отношение интенсивностей переходов ${}^5D_0-{}^7F_2$ и ${}^5D_0-{}^7F_1$.

В работе [65] изучались оптические свойства нано- и микросфер ванадата иттрия, легированного ионами европия. Образцы $YVO_4:Eu^{3+}$ синтезировали с помощью сольвотермального метода. Изменение размеров частиц достигалось путем добавления в реакционную смесь различного количества соляной кислоты, поливинилпирролидона (PVP) и цетрониевого бромида (СТАВ). Морфология и размер полученных образцов изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.31). Средний размер частиц, полученных при добавлении 1, 1.4, 1.8, 2, 4 и 6 моль соляной кислоты, оказался равен ~ 20, 60, 100, 170, 800 и 1200 нм соответственно. При этом из рентгенодифракционного анализа было найдено, что размер кристаллитов в данных образцах менялся несильно: 11.5, 15.4, 17.5, 18.0, 17.9 и 18.2 нм.

Влияние размера частиц на спектр поглощения изображено на рисунке 1.32. Пик около 267 нм, соответствующий переносу заряда от кислорода на центральный ион ванадия внутри VO_4^{3-} , наблюдался для всех образцов. Так как положение максимума данного пика практически не меняется с изменением размера частиц, можно сделать вывод, что энергетический зазор между основным и возбужденным состоянием аниона VO_4^{3-} остается постоянным.

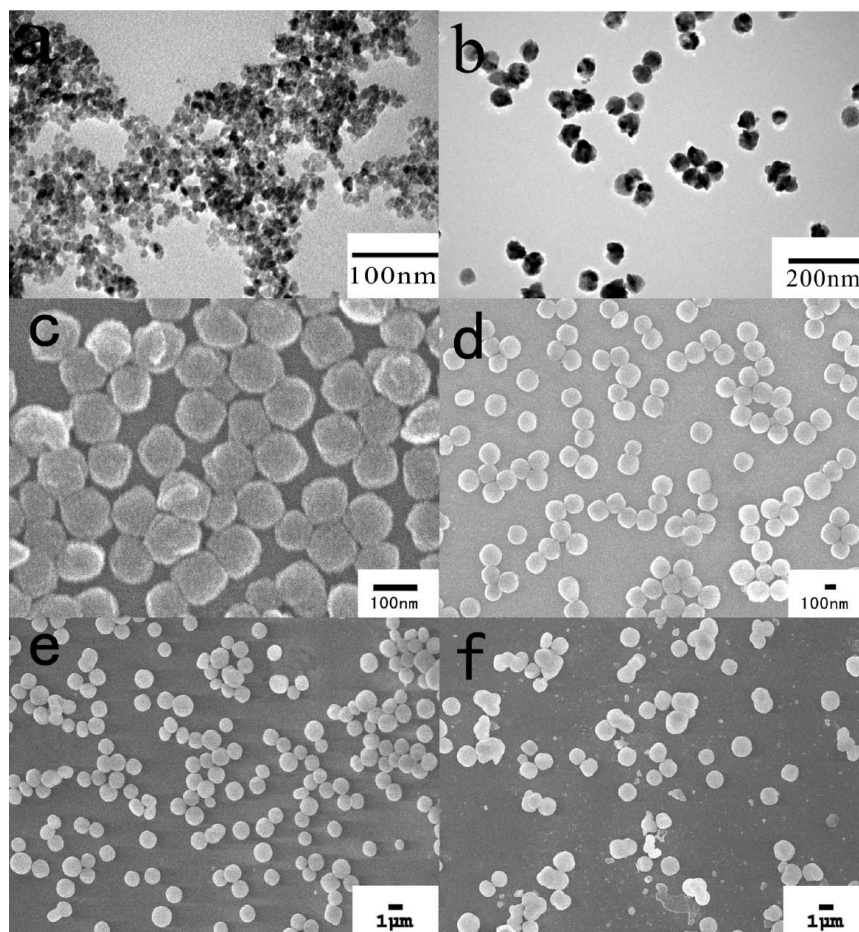


Рисунок 1.31 – Микрофотографии образцов $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, синтезированных с различными количествами соляной кислоты: (a) 1, (b) 1.4, (c) 1.8, (d) 2, (e) 4, (f) 6 моль [65]

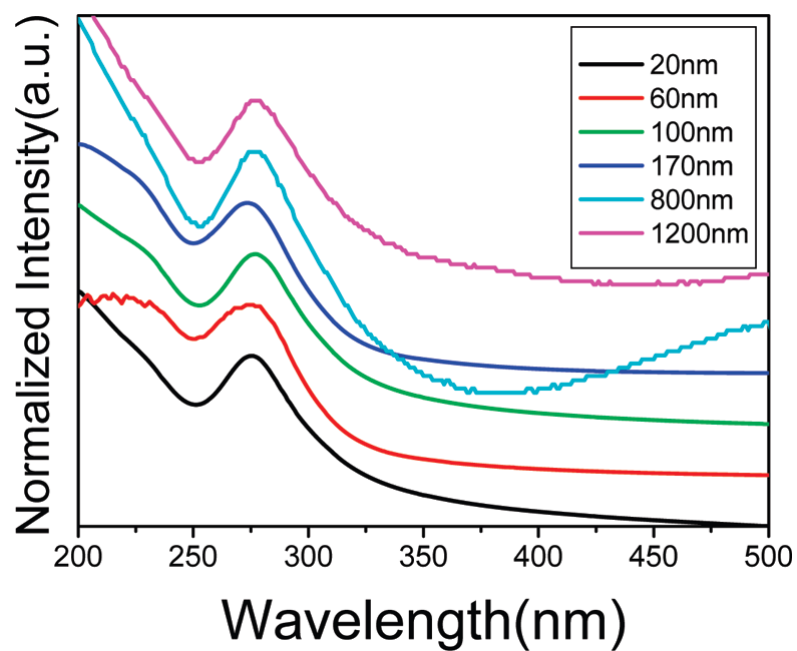


Рисунок 1.32 – Спектры поглощения сферических частиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ различных размеров [65]

Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии сферических частиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ разного размера представлены на рисунке 1.33. В спектрах возбуждения наблюдаются широкие полосы (220–350 нм), соответствующие поглощению ванадатов, и слабые линии (~395 нм), соответствующие переходам электронов в РЗИ. Интересно отметить, что полосы возбуждения ванадата постепенно сужаются с длинноволновой стороны при уменьшении размера частиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от 1200 до 20 нм. Данное сужение объясняется небольшим сдвигом уровней в анионе VO_4^{3-} из-за размерного эффекта.

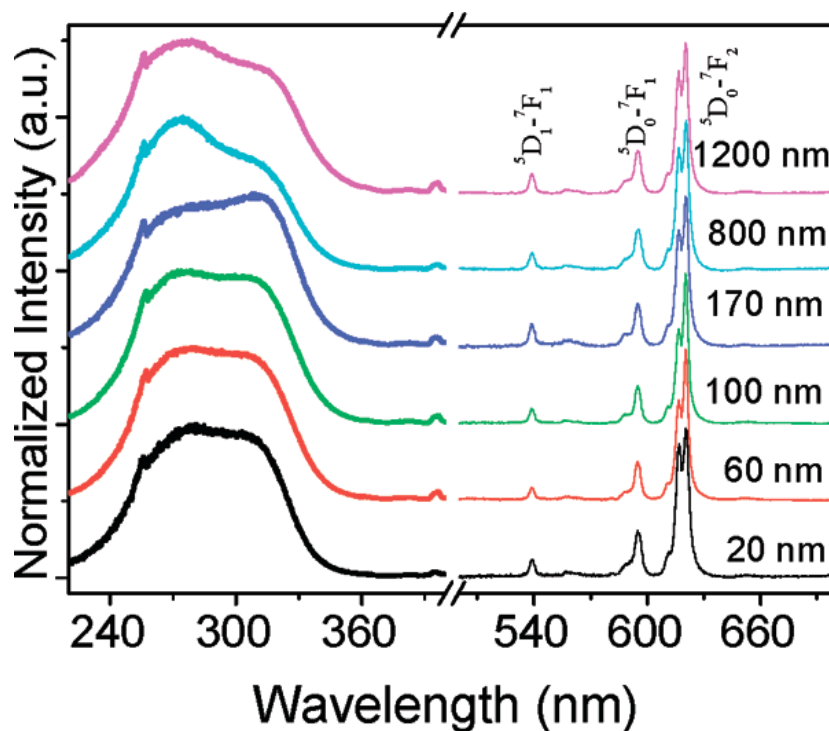


Рисунок 1.33 – Нормированные спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 620$ нм) и эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм) сферических частиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ различных размеров [65]

В спектрах люминесценции наблюдались полосы в зеленой ${}^5\text{D}_1\text{--}{}^7\text{F}_1$ и красной области спектра ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}3$). Из рисунка 1.33 видно, что размер частиц не влияет на положения максимумов люминесцентных линий. Однако было показано, что увеличение размера приводит к уменьшению отношения интенсивностей переходов $\Sigma {}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_J$ и $\Sigma {}^5\text{D}_1\text{--}{}^7\text{F}_J$. Для образцов с размерами 20, 60, 100, 170, 800 и 1200 нм вычисленные отношения соответственно равны 21.1, 18.7, 17.0, 17.5, 17.1 и 16.9. Отношение быстро уменьшается, когда размер увеличивается от 20 до 100 нм, и остается почти постоянным при дальнейшем увеличении размера.

Существенным фактором, влияющим на интенсивность люминесценции, является концентрация редкоземельного иона в образце [66–70]. Обычно в результате проведения исследований требуется получить наибольшую интенсивность свечения, то есть необходимо найти оптимальную концентрацию люминесцентных центров. Для этого рассмотрим

физические процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом, легированным РЗИ.

Рассмотрим объем люминесцентной среды с малым количеством поглощающих центров при условии неизменности всех физических параметров, влияющих на квантовый выход люминесценции. Увеличение концентрации люминесцентных центров сопровождается ростом интенсивности свечения, которое может быть вызвано двумя причинами:

- 1) увеличением количества центров люминесценции;
- 2) возрастанием оптического объема среды и интенсивности многократно рассеянного излучения.

Оба упомянутых механизма являются сонаправленными, то есть их действие приводит к соответствующему увеличению выхода люминесценции. При дальнейшем повышении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие усиления безызлучательных процессов. Однако при увеличении концентрации из-за образования нелюминесцирующих ассоциаты (димеров) продолжает действовать механизм пространственной ограниченности. При этом образовавшиеся димеры могут участвовать в создании поля многократно рассеянного излучения, величина которого растет пропорционально рассеивающему объему. С увеличением концентрации ассоциатов и димеров растет оптический объем, а следовательно и интенсивность люминесценции. Концентрационное тушение и возбуждение люминесценции многократно рассеянным светом либо компенсируют друг друга, либо концентрационное тушение столь велико, что при увеличении концентрации происходит уменьшение квантового выхода люминесценции [71].

Экспериментальные зависимости интенсивности люминесценции ванадата иттрия от концентрации лиганда и температуры синтеза были исследованы авторами работы [72]. Они синтезировали наночастицы двумя методами: спрей-пиролиза (SP) и методом Печини (CG).

Все синтезированные нанопорошки были исследованы рентгенофазовым методом. Было обнаружено, что кристаллическая структура появляется при температуре синтеза, начиная с 400°C, с ростом температуры синтеза степень кристаллизации увеличивается.

В спектре люминесценции (рисунок 1.34) наблюдаются не только характерные переходы с низшего возбужденного уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} , но также присутствуют слабые переходы с высших энергетических уровней (5D_1 , 5D_2 и 5D_3). Из-за низкой локальной симметрии окружения европия (D_{2d} , без центра инверсии) наиболее интенсивным является электрический дипольный переход $^5D_0-^7F_2$. Присутствие люминесцентных линий, соответствующих переходам с более высоких возбужденных состояний Eu^{3+} (5D_1 , 5D_2 , 5D_3), объясняется низкой энергией фонона группы VO_4^{3-} (823 см⁻¹). Многофононная релаксация VO_4^{3-} не может полностью ликвидировать

разрыв между высшими уровнями энергии (5D_1 , 5D_2 , 5D_3) и 5D_0 уровнем европия, в результате чего наблюдаются слабые переходы с этих уровней.

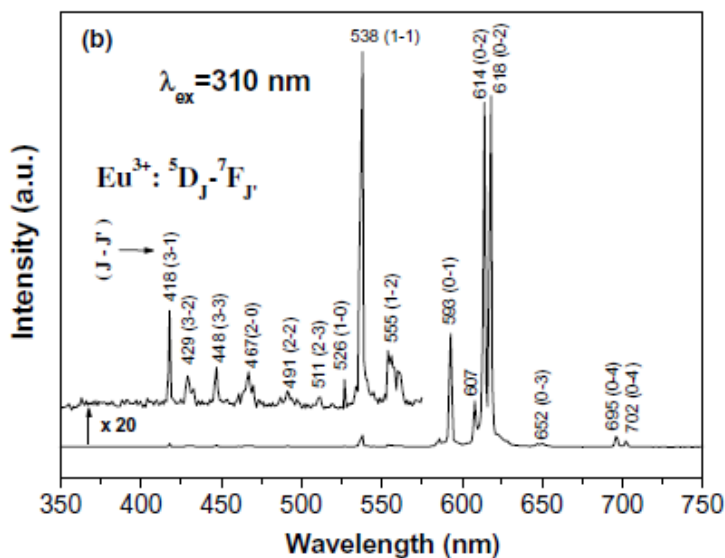


Рисунок 1.34 – Спектр люминесценции образца $YVO_4:Eu^{3+}$ 7 мол.%, синтезированного SP-методом при температуре $1200^\circ C$ [72]

На рисунке 1.35 представлена зависимость интенсивности люминесценции перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в образце $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, синтезированном методом спрей-пиролиза, как функция концентрации РЗИ. Установлено, что интенсивность излучения Eu^{3+} сначала растет при увеличении его концентрации, достигнув максимального значения при $x = 7$ мол.%, а затем уменьшается при дальнейшем росте доли Eu^{3+} . Такое поведение объясняется сильным влиянием эффекта концентрационного тушения люминесценции. Таким образом, исследования показывают, что оптимальная концентрация для Eu^{3+} равна 7 мол.% от Y^{3+} в матрице ванадата иттрия.

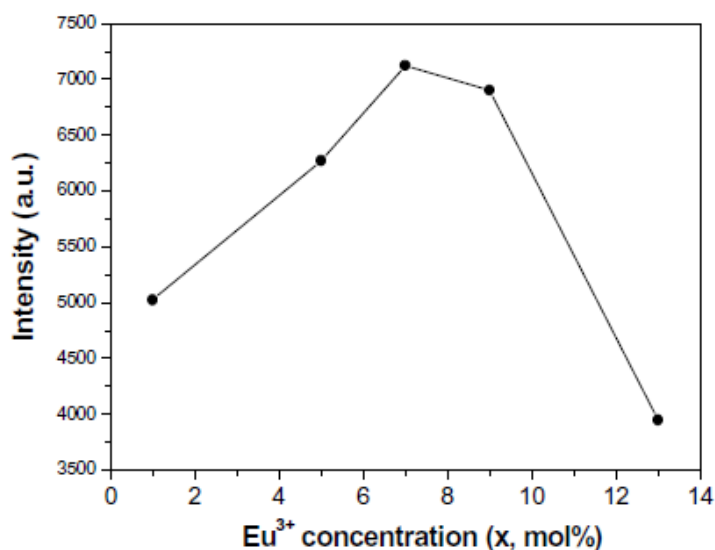


Рисунок 1.35 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в образце $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ синтезированном методом [72]

Температурная зависимость интенсивности люминесценции перехода $^5D_0-^7F_2$ образца $YVO_4:Eu^{3+}$ 7 мол.% для двух различных методов синтеза спрей-пиролиза и Печини представлена на рисунке 1.36. На основе анализа экспериментальных результатов, можно не только получить температурную зависимость интенсивности люминесценции, но и сравнить люминесцентные характеристики нанопорошка $YVO_4:Eu^{3+}$ 7 мол.%, синтезированного разными методами. При синтезе методом спрей-пиролиза наночастицы имеют сферическую форму, при методе Печини – неправильную форму. Следует отметить, что для обоих методов синтеза интенсивность излучения люминофоров возрастает с увеличением температуры отжига. При увеличении температуры отжига увеличивается «кристалличность» и размер частиц. Для нанопорошков, отожженных при 1000 и 1200°C более высокую интенсивность излучения имеют образцы, синтезированные SP-методом. Это можно объяснить более правильной морфологией наночастиц.

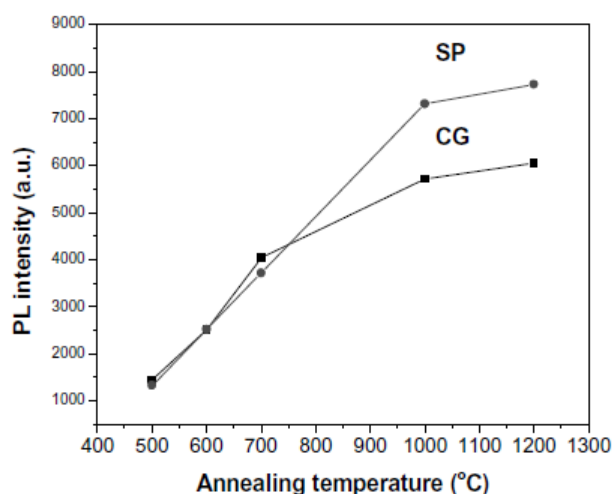


Рисунок 1.36 – Интенсивность люминесценции перехода $^5D_0-^7F_2$ в образце $YVO_4:Eu^{3+}$ 7 мол.% синтезированном методами спрей-пиролиза и Печини как функция температуры отжига [72]

Еще одним параметром, который существенно влияет на интенсивность люминесценции, является температурный режим синтеза [73–76]. В некоторых методах синтеза одной из стадий является отжиг, например, в золь-гель методе после получения геля происходит его отжиг при температурах в несколько сот градусов. Температура отжига может оказывать влияние, как на размер получаемых частиц, так и на степень кристалличности образцов [77–79].

Авторы [80] исследовали влияние температуры и концентрации РЗИ на люминесцентные свойства наночастиц $Y_2O_3:Eu^{3+}$, приготовленных методом осаждения. Температура отжига варьировалась от 300 до 1400 °C. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что кубическая фаза Y_2O_3 появляется при отжиге при 700 °C и выше. Влияние температуры отжига на размер

кристаллитов, посчитанный по формуле Дебая-Шеррера, оказалось следующим: при росте температуре отжига от 700 до 1400 °С размер кристаллитов увеличивался от 11 до 46 нм.

Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 700 °С с различной концентрацией ионов европия, полученные при возбуждении длиной волны 266 нм, изображены на рисунке 1.37. Как видно из рисунка, оптимальной концентрацией легирования является 12 ат.%. Дальнейшее увеличение количества ионов европия ведет к тушению люминесценции.

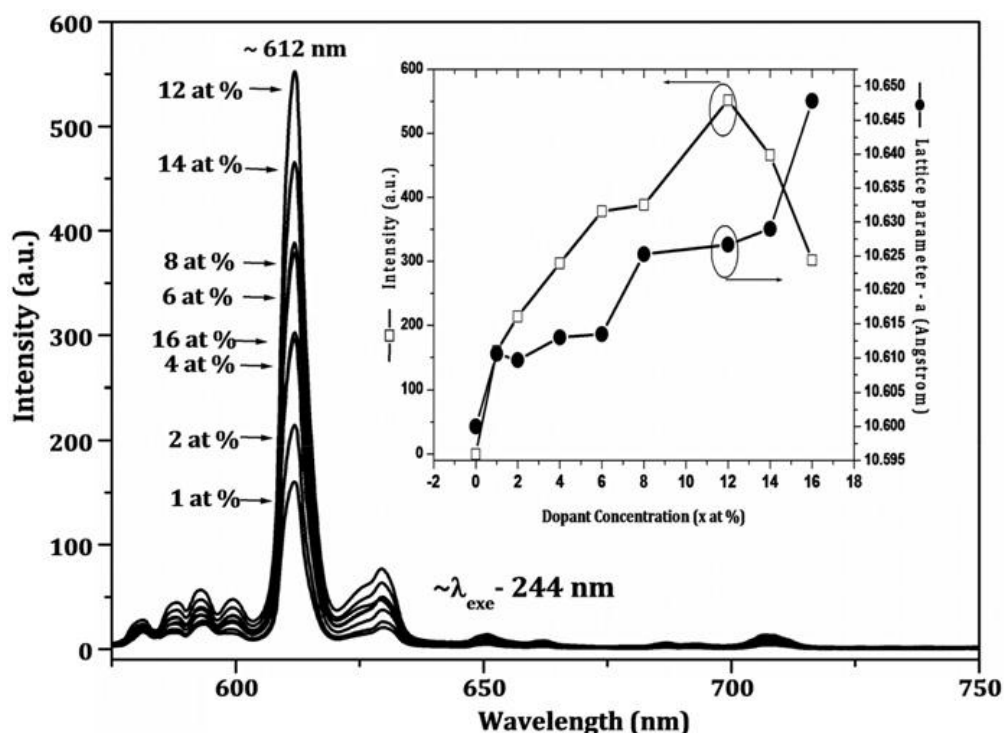


Рисунок 1.37 – Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 700 °С с различной концентрацией ионов европия [80]

Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 8 ат.%, различающихся температурой отжига, представлены на рисунке 1.38а. Образцы, не подвергавшиеся отжигу, проявляют слабую люминесценцию с максимумом на длине волны 612 нм и низкоинтенсивной широкой полосой около 593 нм. Однако в отожженных образцах в низкоинтенсивной полосе можно выделить четыре отдельных пика на длинах волн 582, 588, 593 и 599 нм. Кроме сужения люминесцентных линий увеличение температуры отжига ведет к увеличению интенсивности люминесценции. Так интенсивность люминесценции образца, отожженного при 700 °С, примерно на два порядка больше, чем у образца, полученного без отжига. Такое сильное отличие объясняется формированием кристаллической фазы при 700 °С, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Температура отжига также влияет на соотношение интенсивности люминесцентных линий, что приводит к изменению цвета, излучаемого образцом. Фотографии образцов,

отличающихся температурами отжига, при возбуждении УФ светом представлены на рисунке 1.38b. Видно, что увеличение температуры приводит к изменению цвета свечения от розового к оранжевому, причем при более высоких температурах цвет становится более «чистым».

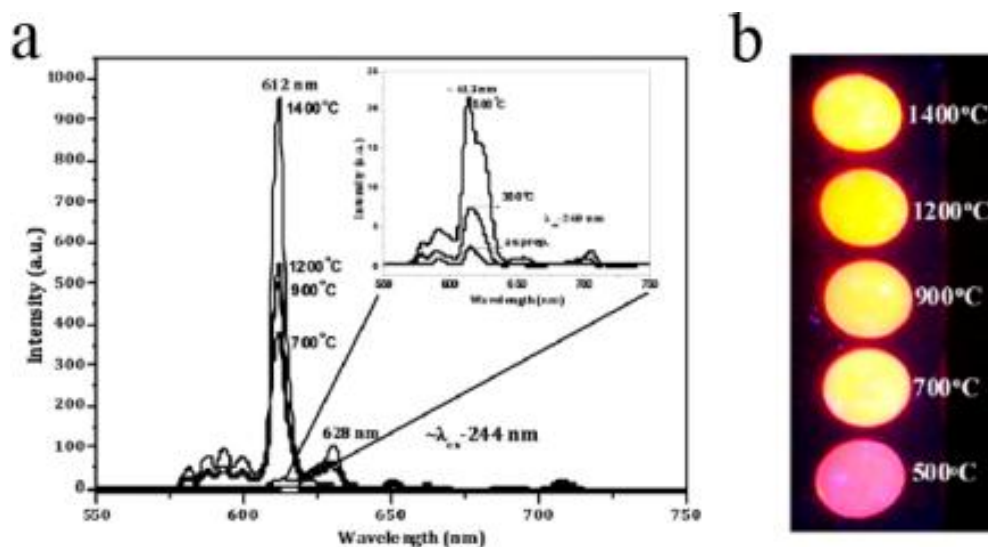


Рисунок 1.38 – (a) Спектры люминесценции образцов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 8 ат.% с разной температурой отжига, (b) люминесценция образцов с разной температурой отжига при возбуждении УФ светом [80]

В работе [81] наночастицы $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ синтезировались золь-гель методом. Рентгенофазовый анализ наночастиц $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах, приведен на рисунке 1.39. У образца с температурой отжига 800 °C нет дифракционных пиков, что указывает на аморфную структуру при температурах 800 °C и ниже. Дифракционные пики люминофора, отожженного при 900 °C, могут быть проиндексированы как кубическая фаза YAG. Повышение температуры отжига приводит к увеличению интенсивности и сужению дифракционных пиков за счет улучшения кристалличности и укрупнения размера зерен.

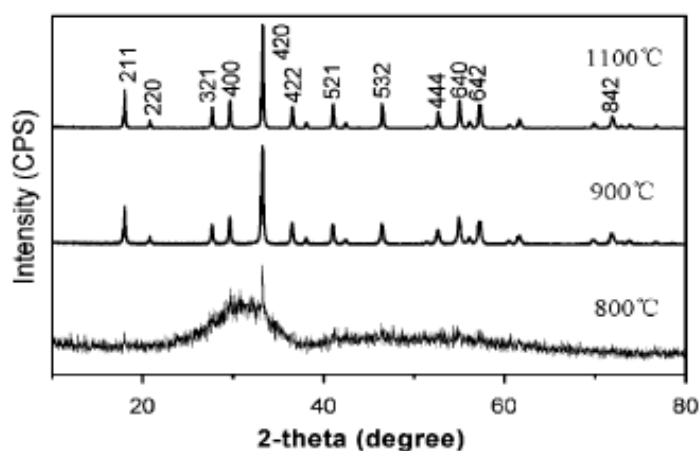


Рисунок 1.39 – Рентгенофазовый анализ образцов $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ 8% с разной температурой отжига [81]

На рисунке 1.40а показаны спектры возбуждения люминесценции образцов YAG:Eu³⁺ 8%, отличающихся температурой отжига. Спектр возбуждения состоит из полосы, отвечающей переносу заряда внутри матрицы основы, и линии, соответствующей переходу $^7F_0-^5L_6$ в ионе европия с максимумом на длине волны 394 нм.

В аморфном люминофоре локальное окружение ионов европия меняется, что приводит к уширению полосы переноса заряда. Когда образец кристаллизуется, данная полоса становится уже и смещается в коротковолновую область.

Полоса переноса заряда соответствует электронному переходу с орбитали 2p иона O²⁻ на орбиталь 4f иона Eu³⁺. На положение энергетических уровней европия влияет ковалентность связи Eu³⁺-O²⁻ и координационное число европия. Ковалентность связи Eu³⁺-O²⁻ довольно сильно зависит от ближайших катионов металлов M³⁺ (M = Y³⁺, Al³⁺). В кристаллических люминофорах химическая связь между Eu³⁺-O²⁻ и M³⁺ сильнее, чем в аморфных. Поэтому для кристаллических образцов положение максимума полосы, соответствующей переносу заряда, находится в более коротковолновой области.

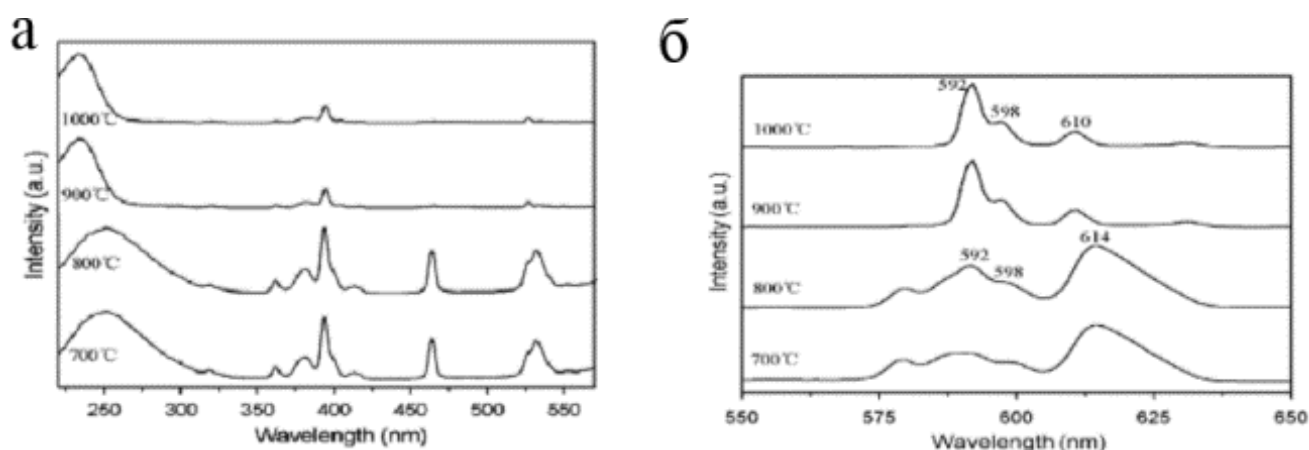


Рисунок 1.40 – Спектры (а) возбуждения люминесценции и (б) люминесценции образцов YAG: 8% Eu³⁺ с разной температурой отжига [81]

Спектр люминесценции состоит из узких линий от 550 до 650 нм, соответствующих переходам с возбужденного уровня 5D_0 на уровни 7F_J (J=1–4) в ионах европия (рисунок 1.40б). Для кристаллических образцов YAG:Eu³⁺, синтезированных при температурах 900 и 1000 °C, наиболее интенсивным является переход $^5D_0-^7F_1$ с максимумами на длинах волн 592 нм и 598 нм. В кубической фазе YAG, Y³⁺ координируется с восемью ионами кислорода с D₂ точечной симметрией. При замене Y³⁺ на Eu³⁺ остается точечная симметрия D₂, что является небольшим отклонением от центральносимметричной точечной симметрии D_{2h}. Таким образом, наиболее интенсивным является магнитный дипольный переход $^5D_0-^7F_1$, а не электрический дипольный переход $^5D_0-^7F_2$. В спектрах излучения аморфных образцов YAG:Eu³⁺ наиболее интенсивным является электрический дипольный переход $^5D_0-^7F_2$ с максимумом на длине волны 614 нм.

Интенсивность люминесценции образца YAG:Eu³⁺ как функция концентрации Eu³⁺ представлена на рисунке 1.41. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается у образца с концентрацией европия 8 ат.%, причем вплоть до этой концентрации не наблюдается концентрационное тушение.

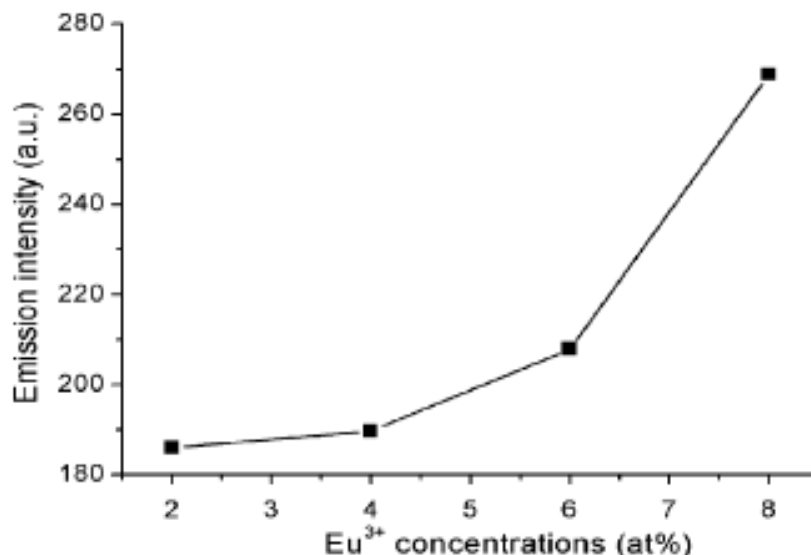


Рисунок 1.41 – Концентрационная зависимость люминесценции YAG:Eu³⁺ (переход ⁵D₀–⁷F₁) [81]

Известно, что интенсивность люминесценции определяется, в том числе, средним расстоянием между центрами свечения. При увеличении концентрации РЗИ, расстояние между активными ионами уменьшается, что приводит к развитию эффективных безызлучательных процессов кросс-релаксации энергии возбуждения и, как результат, концентрационному тушению люминесценции. Концентрационное тушение люминесценции может наблюдаться и при достаточно низких концентрациях РЗИ вследствие их неоднородного распределения по объему материала. Таким образом, для уменьшения концентрационного тушения необходимо однородное распределение активных ионов матрице образца.

1.5 Методы расчета спектроскопических параметров

1.5.1 Теория Джадда-Офелта

В 1962 году независимо Джаддом и Офельтом была предложена теория, которая позволила изучить схемы уровней многих редкоземельных ионов и объяснила расщепление в уровнях, которые возникают когда РЗИ расположен в кристаллической решетке [14,82].

Спектроскопические характеристики редкоземельных ионов (силы осцилляторов, параметры интенсивности Джадда–Офелта, вероятности спонтанных переходов, радиационные времена жизни) определяются структурой окружения РЗИ, а также характером и степенью взаимодействия РЗИ с полем окружающих их ионов [83].

Существование взаимосвязи спектроскопических параметров РЗИ с составом оптической матрицы экспериментально обнаружено уже давно. Анализ этой связи, а также расчет спектроскопических параметров активированных оптических матриц различного состава оказался возможен на основе теории Джадда–Офелта.

Известно [83], что внутреннее поле слабо влияет на систему энергетических уровней РЗИ, в основном не нарушая общего расположения уровней, характерного для свободных РЗИ. Расщепление их энергетических уровней на отдельные электронные состояния определяется тремя видами взаимодействия: кулоновским – ядра с электронами и электронов друг с другом, спин-орбитальным и взаимодействием с внутрикристаллическим полем. Вероятности оптических переходов между уровнями редкоземельных ионов определяются главным образом взаимодействием 4f-электронов с полем окружающих их ионов.

Рассмотрим интенсивности оптических переходов между двумя какими-либо уровнями в предположении, что все штарковские компоненты начального состояния, с которых происходят переходы, заселены одинаково. Тогда сила осциллятора электрического дипольного оптического перехода из начального состояния $\langle \varphi_a |$ на все штарковские компоненты конечного состояния $|\varphi_b\rangle$ будет иметь вид [84]:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \varphi_a || U^{(\lambda)} || \varphi_b \rangle|^2, \quad (1.10)$$

где $\langle ||U^{(\lambda)}|| \rangle$ – приведенные матричные элементы единичных тензорных операторов $U^{(\lambda)}$ в приближении промежуточной связи (их числовые значения можно считать независимыми от типа основы; для большинства редкоземельных ионов эти значения были рассчитаны Вебером [85]), m – масса электрона, n – показатель преломления, $\bar{\lambda}$ – длина волны перехода, J – полный угловой момент начального состояния, Ω_{λ} – параметры интенсивности Джадда–Офелта, в которых заключена зависимость интенсивности переходов от вида матрицы. Причем λ принимает четные значения, поскольку нечетные параметры интенсивности Джадда–Офелта вклада не дают.

Таким образом, выражение для силы осциллятора перехода между двумя уровнями РЗИ может быть представлено в виде суммы произведений двух сомножителей: один зависит только от типа РЗИ (тензорные операторы), другой – только от типа матрицы (параметры интенсивности Ω_{λ}).

В принципе, параметры интенсивности Джадда-Офельта можно вычислить *ab-initio*, но для этого требуются точные значения радиальных интегралов и компонентов кристаллического поля нечетного порядка, которые неизвестны с достаточно высокой степенью точности. Поэтому, параметры Джадда-Офельта как набор феноменологических постоянных определяются на основе экспериментальных данных по измерению коэффициента поглощения.

Сила осциллятора электрического дипольного перехода f может быть выражена через интегральное поглощение на этом переходе [83]:

$$f = \frac{9mc\pi}{\pi e^2 (n^2 + 2)^2 N_0} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (1.11)$$

где N_0 – концентрация редкоземельных ионов, $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения, n – показатель преломления.

Формулы 1.10 и 1.11 позволяют определять параметры Ω_λ для исследуемой матрицы из экспериментальных данных. Для этого необходимо измерить спектр поглощения РЗИ в данной матрице, определить интегральное поглощение ($\int k(\lambda) d\lambda$) по соответствующим полосам поглощения и рассчитать по формуле 1.11 силы осцилляторов переходов. Затем, используя измеренные значения f и формулу 1.10, методом наименьших квадратов можно найти параметры интенсивности Ω_λ .

Параметры Джадда-Офельта Ω_λ позволяют определять многие важные спектроскопические параметры активированной матрицы и, прежде всего, вероятность спонтанных излучательных переходов из начального состояния $|J\rangle$ в состояние $|J'\rangle$, то есть коэффициент Эйнштейна:

$$A(J';J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 S_{ED} + n^3 S_{MD} \right], \quad (1.12)$$

где S_{ED} и S_{MD} – силы осцилляторов электрического и магнитного дипольного переходов, которые соответственно равны [20]:

$$S_{ED} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle J' || U^{(\lambda)} || J \rangle|^2 \quad (1.13)$$

$$S_{MD} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle J' || L + 2S || J \rangle|^2 \quad (1.14)$$

Если с рассматриваемого уровня возможны несколько излучательных переходов, то можно определить относительную вероятность того или иного излучательного перехода из общей вероятности излучательного распада данного уровня, то есть коэффициент ветвления:

$$\beta_{J'J} = \frac{A(J';J)}{\sum_J A(J';J)} \quad (1.15)$$

Суммирование в уравнении 1.15 проводится по всем излучательным переходам из начального состояния $|J\rangle$. Эта сумма определяет излучательное время жизни на уровне $|J'\rangle$ равное

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_J A(J';J)} \quad (1.16)$$

Объединяя все вышесказанное, можно составить простую блок-схему, включающую основные этапы анализа Джадда-Офеля (рисунок 1.42).

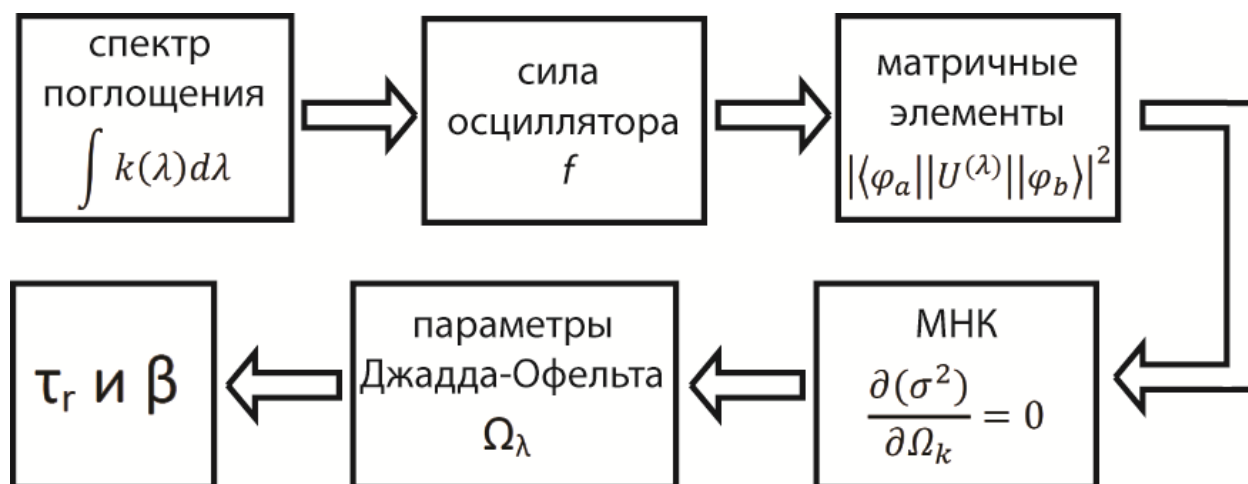


Рисунок 1.42 – Блок-схема анализа Джадда-Офеля

1.5.2 Теория интенсивностей переходов $4f-4f$

В теории Джадда-Офеля очень важным этапом является точное измерение интегрального коэффициента поглощения исследуемого образца. Поэтому ее использование возможно для таких образцов как монокристаллы и стекла, легированные ионами редкоземельных металлов. Однако в случае поликристаллических порошков проведение корректного измерения интегрального коэффициента поглощения из-за большого количества переотражений невозможно. Для подобных образцов, легированных некоторыми из редкоземельных ионов, была разработана теория интенсивностей $4f-4f$ переходов [20,86].

Стандартная теория интенсивностей $4f-4f$ переходов позволяет найти вероятность излучательного перехода между двумя уровнями J и J'. Параметры Джадда-Офеля Ω_λ для перехода J-J' содержат вклады от вынужденного электрического дипольного механизма и механизма динамической связи. В данной теории параметры Джадда-Офеля могут быть найдены, используя экспериментально измеренные спектры люминесценции.

Процедура расчета вероятностей излучательного процесса для ионов европия, использовавшихся для легирования различных матриц в данной работе, представлена ниже. Известно, что в спектре люминесценции ионов европия есть разрешенный с точки зрения четности магнитный дипольный переход $^5D_0-^7F_1$. Интенсивность данного перехода практически не зависит от точечной симметрии люминесцирующего центра и от его окружения. Вероятность излучательного перехода A_{01} может быть вычислена согласно [87]:

$$A_{01} = 10^{-43} \nu^3 n^3 \frac{|\langle {}^5D_0 || L+2S || {}^7F_1 \rangle|^2}{g_J}, \quad (1.17)$$

где $|\langle {}^5D_0 || L+2S || {}^7F_1 \rangle|^2$ – приведенные матричные элементы, взятые из работы [88], g_J – степень вырождения возбужденного состояния [89], n – показатель преломления, ν – частота перехода. Значение коэффициента Эйнштейна A_{01} равно около 50 с^{-1} .

Для вычисления вероятностей A_{02} и A_{04} необходимо сравнить интегральные интенсивности переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ с магнитным дипольным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [20,90–93]:

$$A_{0J} = A_{01} \frac{I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}} \quad (1.18)$$

Используя уравнение 1.12, с помощью посчитанных вероятностей излучательных процессов A_{0J} можно найти значения параметров интенсивности Джадда-Офелта, принимая значения квадратов приведенных матричных элементов для иона Eu^{3+} равными $|\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_2 \rangle|^2 = 0.0032$ и $|\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_4 \rangle|^2 = 0.0023$ [94].

Время жизни возбужденного состояния (τ), вероятность излучательных (A_r) и безызлучательных процессов (A_{nr}) связаны уравнением:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_r + A_{nr}, \quad (1.19)$$

где вероятность A_r получается с помощью суммирования всех вероятностей A_{0J} , описывающих переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$

$$A_r = \sum_J A_{0J} \quad (1.20)$$

С помощью теории интенсивностей 4f–4f переходов можно найти еще одну величину, характеризующую люминесцентные свойства образца – квантовую эффективность (квантовый выход возбужденного уровня). Данная величина определяет эффективность излучательного процесса. Квантовый выход возбужденного уровня может быть вычислен с помощью следующей формулы:

$$\eta = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} \quad (1.21)$$

Выводы: В данной главе подробно разобраны процессы, происходящие в люминесцентных центрах, а также структурные свойства различных оксидных матриц. В обзоре литературы исследованы и структурированы факторы, влияющие на люминесцентные свойства нанокристаллических порошков, легированных ионами редкоземельных металлов. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по люминесцентным свойствам нанокристаллических ванадата иттрия, алюмоиттриевого граната и оксида иттрия свидетельствуют о наличии специфического влияния свойств наночастиц на интенсивность люминесценции. Их, однако, недостаточно для установления влияния различных характеристик

наночастиц и условий синтеза на люминесцентные свойства ионов европия в различных матрицах. Разобраны основные методики расчета спектроскопических параметров, применяемые в настоящее время.

Глава 2. Описание методов синтеза и исследования нанокристаллических порошков, легированных ионами европия

2.1 Синтез оксидных нанокристаллических частиц, легированных ионами европия

2.1.1 Синтез нанокристаллических порошков $YAG:Eu^{3+}$

Синтез нанокристаллических порошков $YAG:Eu^{3+}$ проводился модифицированным методом Печини. Схематически вся процедура синтеза показана на рисунке 2.1.

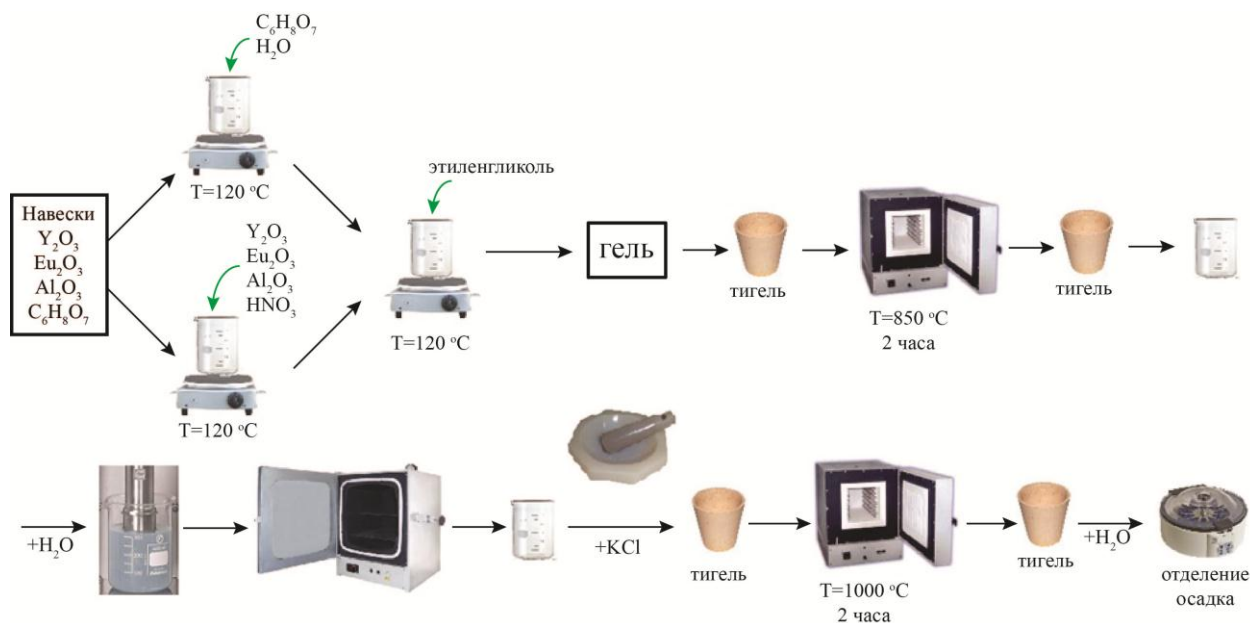
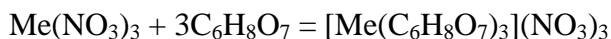


Рисунок 2.1 – Схема синтеза нанокристаллических порошков $YAG:Eu^{3+}$ модифицированным методом Печини

Начальными веществами для синтеза являются растворы нитратов иттрия, алюминия и европия. Их получали растворением соответствующих оксидов в концентрированной азотной кислоте. Далее к раствору смеси нитратов при нагревании добавляли насыщенный раствор лимонной кислоты в объемном соотношении 1:1. Уравнения соответствующих реакций можно записать в виде:



В результате образуется комплексное соединение металла, которое при добавлении этиленгликоля (соотношение объемов этиленгликоля к раствору лимонной кислоты 1:4) путем реакции этерификации образует полимер – густой прозрачный гель. Образовавшаяся вода выпаривается в течение 10 минут при постоянном перемешивании. Далее гель в тиглях помещается в печь, нагретую до 850 °C, и выдерживается в ней 2 часа. Полученный после первого прокаливания порошок измельчается и к нему добавляется хлорид калия в массовом

соотношении 1:1. Затем эта смесь подвергается вторичному отжигу при температуре 1000 °C в течение 2 часов. После отжига хлорид калия удаляют промывкой в дистиллированной воде. Синтезированные частицы собираются центрифугированием при скорости 2500 об/мин в течение 5 минут. Процесс центрифугирования и промывания повторяют 3 раза.

С помощью описанной процедуры была синтезирована концентрационная серия нанокристаллических порошков $YAG:Eu^{3+}$ ($C(Eu) = 1 - 53.3$ ат.%).

2.1.2 Синтез нанокристаллических порошков $YVO_4:Eu^{3+}$

Синтез нанокристаллических порошков $YVO_4:Eu^{3+}$ проводился модифицированным методом Печини. Схема процедуры синтеза представлена на рисунке 2.2.

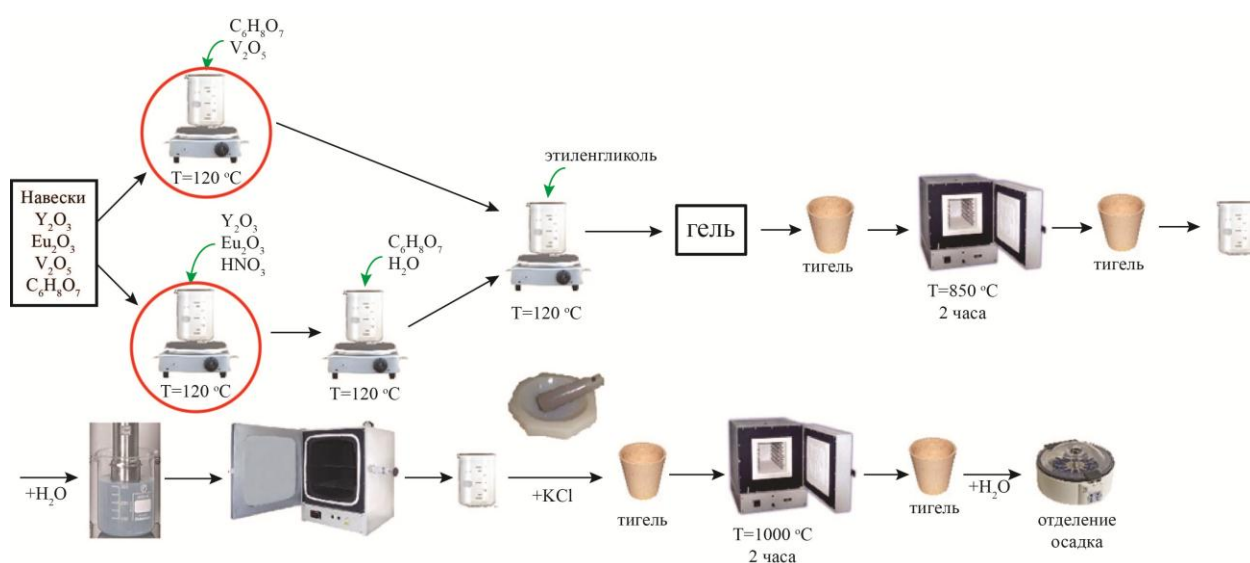
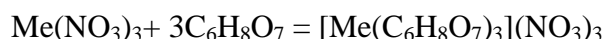
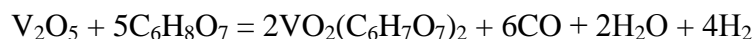


Рисунок 2.2 – Схема синтеза нанокристаллических порошков $YVO_4:Eu^{3+}$ модифицированным методом Печини

Начальными веществами для синтеза наночастиц ванадата иттрия, легированного европием, являются растворы нитратов. К растворам нитратов в объемном соотношении 1:1 добавляют концентрированный раствор лимонной кислоты в воде и нагревают полученную смесь. Данному процессу соответствует реакция:



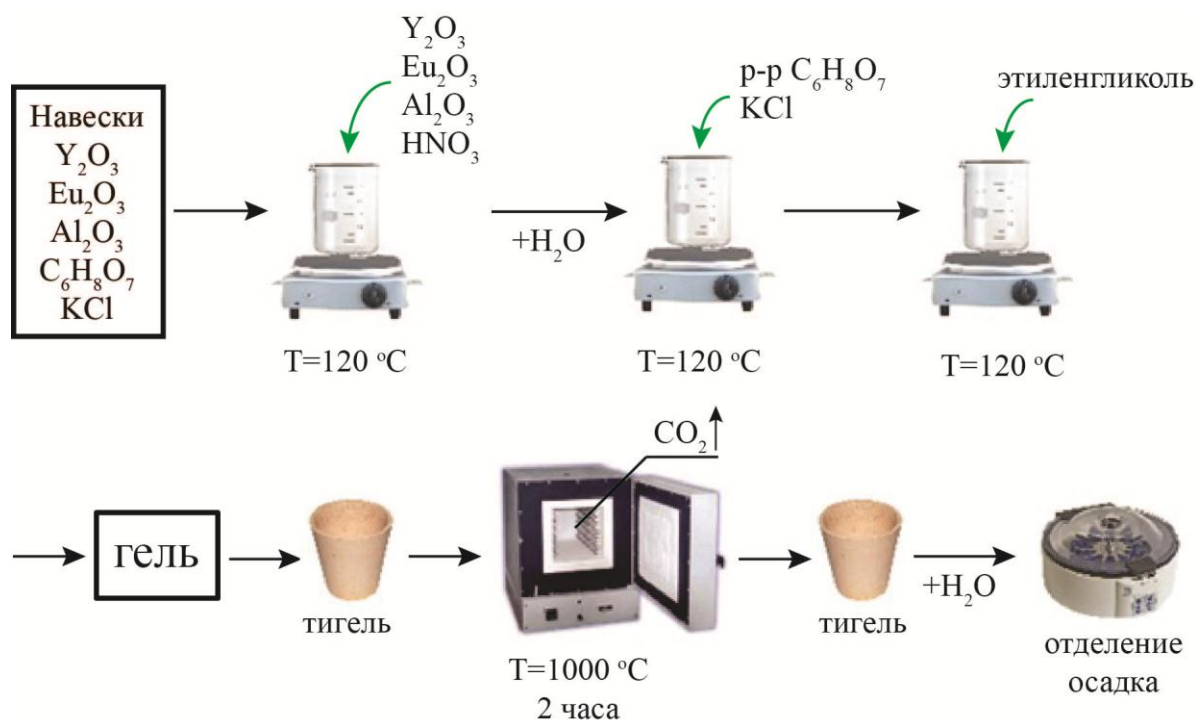
Отдельно получают комплекс ванадата при растворении оксида ванадия в лимонной кислоте в соответствии с реакцией:



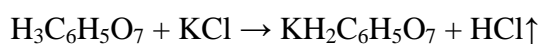
Готовые растворы цитратных комплексов оксидов иттрия и европия, приготовленные ранее, и раствор с комплексом ванадата смешиваются в разогретом состоянии. После добавления в реакционную смесь этиленгликоля (объемное соотношение 1:4 от насыщенного

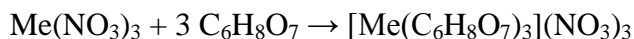
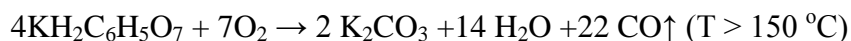
С помощью описанной процедуры была синтезирована концентрационная серия нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{C}(\text{Eu}) = 2 - 30$ ат.%).

Синтез нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ проводился методом вспенивания. Основные стадии синтеза схематически изображены на рисунке 2.3.



В качестве исходных солей для синтеза используются растворы нитратов $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$. К ним сначала добавили один из пенообразователей $Al(NO_3)_3$ (молярное соотношение $Al(NO_3)_3: Y(NO_3)_3=5:3$), а затем концентрированный раствор лимонной кислоты (объемное соотношение 1:1). Также добавляется хлорид калия и полученную смесь нагревают до 150–200 °С.





После добавления в реакционную смесь этиленгликоля (объемное соотношение 1:4 от насыщенного раствора лимонной кислоты) вследствие реакции этерификации образуется гель. Затем гель помещается в тигли и отжигается в печи при температуре 1000 °С в течение 2 часов. Равномерно распределенный оксид алюминия реагирует с карбонатом калия, приводя к интенсивному выделению газа.



Побочные продукты реакции удаляются промыванием в дистиллированной воде. Процесс промывки и выделения нанопорошков проходит также как и в случае образцов YAG:Eu³⁺.

С помощью описанной процедуры была синтезирована концентрационная серия нанокристаллических порошков Y₂O₃:Eu³⁺ (C(Eu) = 2 – 40 ат.%).

2.2 Оборудование для исследования структурных и люминесцентных свойств

- Дифрактометр

Рентгенофазовый качественный анализ нанокристаллических порошков проводился на дифрактометре высокого разрешения Rigaku «Ultima IV» (РЦ РДМИ СПбГУ). При измерениях использовалась геометрия Брэгг-Бретано с излучением линий CuK_{α1} (λ_{CuK_{α1}} = 1.54059 Å). Дифрактограммы образцов снимались в диапазоне углов 10°–110°. Идентификация фаз была выполнена с использованием базы данных PowderDiffractionFile (PDF-2, 2011). Параметры элементарной ячейки были оценены с использованием программного обеспечения Bruker TOPAS 4.2 с помощью полнопрофильного анализа. Размер кристаллитов был рассчитан методом Ритвельда в программе TOPAS.

- Сканирующий электронный микроскоп

Морфология синтезированных нанопорошков исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 40VP WDS.

Основные характеристики микроскопа:

- пространственное разрешение при ускоряющем напряжении 15 кВ: 1.3 нм;
- диапазон токов пучка: 4 пА – 40 нА;

- Спектрометр комбинационного рассеяния света

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводились с использованием спектрометра Bruker SENTERRA (РЦ ОЛМИВ СПбГУ), который построен на базе микроскопа Olympus BX50. Спектральное разрешение спектрометра составляет 3 см⁻¹. Измерения спектров

КРС были выполнены при возбуждении полупроводниковым лазером 488 нм с мощностью 20 мВт.

- Спектрофлуориметр

Исследование люминесцентных свойств нанокристаллических порошков проводились на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 (РЦ ОЛМИВ СПбГУ). Спектрофлуориметр представляет собой модульную систему с ксеноновой лампой мощностью излучения 450 Вт в качестве источника возбуждения люминесценции. В канале возбуждения и регистрации люминесценции используются двойные монохроматоры (схема Черни-Тернера) с плоскими дифракционными решетками. Детекторами излучения являлись фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), чувствительный в диапазоне 200–850 нм, и охлаждаемый жидким азотом ФЭУ на спектральный диапазон 300–1700 нм, подключаемый к спектрографу.

Для проведения кинетических измерений люминесценции в качестве источника излучения использовалась импульсная ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Для исследования люминесцентных свойств все образцы нанокристаллических порошков (5 мг) прессовались с KBr (300 мг) в таблетки. Таким образом, можно было проводить сравнение интенсивности люминесценции образцов в концентрационных сериях.

Выводы: Данная глава посвящена описанию методов синтеза оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия, а так же методам исследования структуры, морфологии и люминесцентных свойств полученных образцов.

Глава 3. Нанокристаллические порошки, легированные ионами европия

3.1 Нанокристаллические порошки YAG:Eu^{3+}

Структурные свойства

Для характеристики структуры нанокристаллических порошков YAG:Eu^{3+} , синтезированных модифицированным методом Печини, использовался рентгеноструктурный анализ. На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма образца YAG:Eu^{3+} 1 ат.% и дифрактограмма кубической фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ из библиотеки рентгеновских спектров (JCPDS 33-0040). Сравнивая данные спектры, можно сделать вывод о том, что в результате синтеза образуется только одна фаза без примесей, так как на спектре не обнаружено никаких дополнительных линий по сравнению с литературными данными. Частичное замещение ионов Y^{3+} на ионы Eu^{3+} не влияет на кубическую фазу YAG , показывая, что ионы европия располагаются на позициях ионов иттрия в кристаллической решетке.

Используя полученную дифрактограмму, можно определить средний размер кристаллитов в образце. Для этого необходимо провести анализ ширины дифракционных пиков и положения углов дифракции по методике, описанной Андреевой и др. [95]. Известно, что существует две основных причины уширения дифракционных линий. Первой причиной уширения линий на дифрактограммах является малый размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или малый размер кристаллов. В этом случае размер кристаллов может быть рассчитан по формуле Дебая-Шеррера. Второй причиной уширения линии может быть несовершенство структуры кристаллов, обусловленное, например, микронапряжениями. Проведенные исследования дифрактограммы YAG:Eu^{3+} 1 ат.% показали, что в уширение дифракционных пиков дают вклад обе причины, поэтому определять размер кристаллитов по формуле Дебая-Шеррера нельзя. Размер кристаллитов был рассчитан методом Ритвельда с помощью программы Bruker TOPAS 4.2. Средний размер области когерентного рассеяния оказался равен около 100 нм.

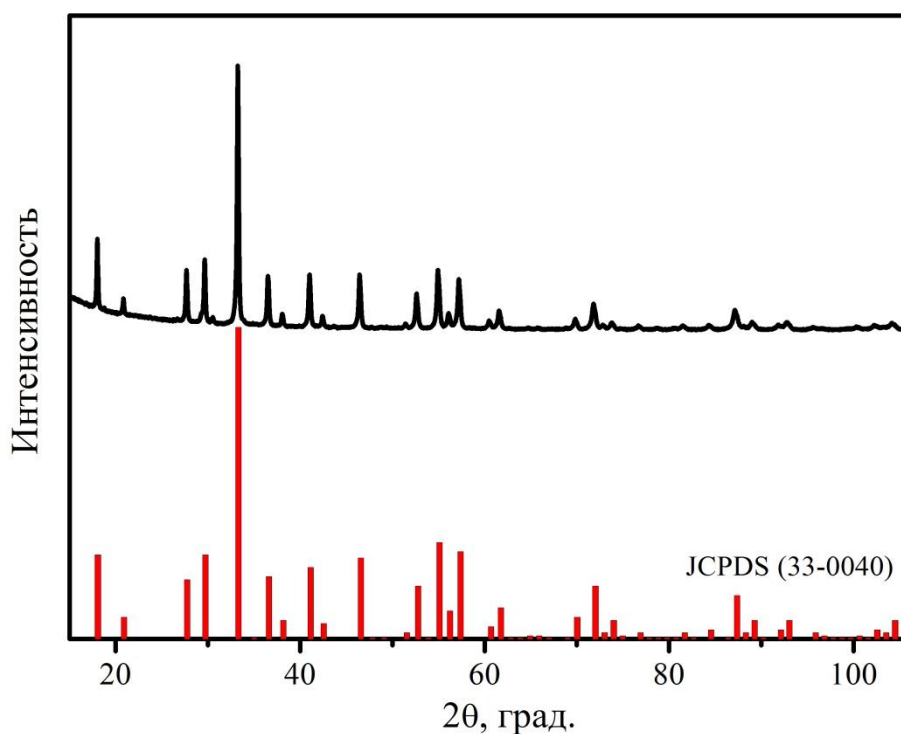


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма нанокристаллического порошка YAG:Eu³⁺ 1 ат.% (сверху) и дифрактограмма кубической фазы Y₃Al₅O₁₂ (JCPDS 33-0040) (снизу)

Морфология нанокристаллических порошков изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.2 приведены типичные микрофотографии образца YAG:Eu³⁺ 1 ат.% при различных увеличениях. Видно, что порошок YAG:Eu³⁺ состоит из стабильных агломератов нанокристаллических частиц вытянутой сферической формы. Средний размер частиц лежит в пределах 100–150 нм.

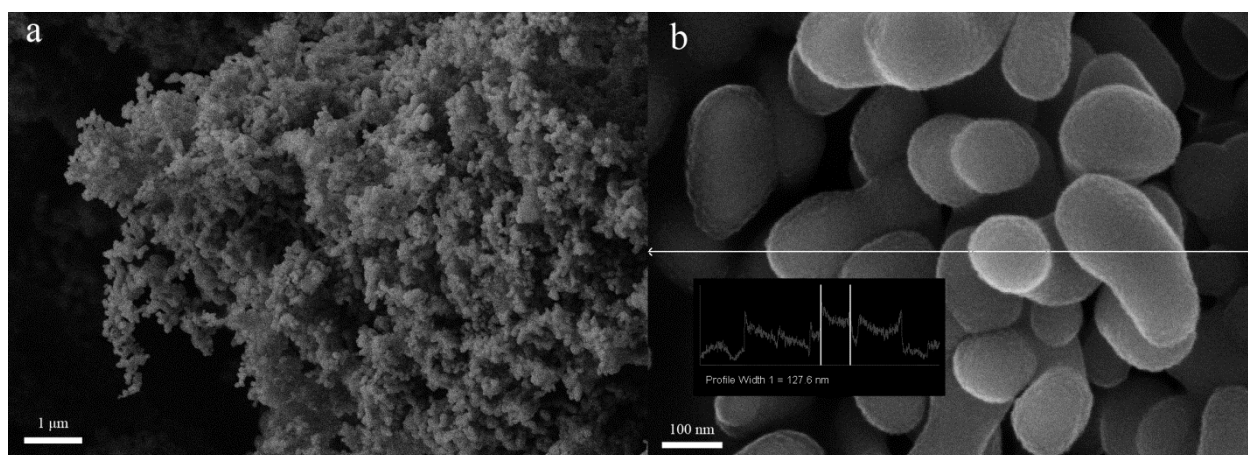


Рисунок 3.2 – Микрофотографии нанокристаллического порошка YAG:Eu³⁺ 1 ат.%

Из раздела 1.2, в котором подробно разобраны все процессы, происходящие в люминесцентных центрах, можно сделать вывод, что безызлучательная релаксация является конкурирующим процессом для излучения веществом квантов света. Для анализа

многофононной релаксации необходимо найти фононный спектр матрицы основы, в которую введен редкоземельный ион. Для изучения колебательного спектра нанопорошков YAG:Eu^{3+} с различной концентрацией ионов европия ($C(\text{Eu}^{3+}) = 1 \text{ ат.}\%; 16 \text{ ат.}\%; 26.7 \text{ ат.}\% \text{ и } 53.3 \text{ ат.}\%$) были измерены спектры комбинационного рассеяния света (рисунок 3.3). Измеренные спектры состоят из довольно узких линий в диапазоне $150\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. Узкие полосы КРС подтверждают гомогенность и кристалличность синтезированного порошка, что полностью совпадает с выводами, сделанными из результатов рентгеноструктурного анализа. Авторами [96] было проведено теоретическое исследование динамики кристаллической решетки $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с использованием модели жестких ионов. Было выяснено, что 1) силовые постоянные близкодействующей связи растяжения и изгиба для тетраэдрического $\text{Al}_{\text{тетр}}\text{--O}$ колебания почти в два раза больше, чем для колебания октаэдрических $\text{Al}_{\text{окт}}\text{--O}$ и связей RE--O в додекаэдре; 2) значения силовых постоянных для октаэдров и додекаэдров практически одинаковые; 3) наибольший эффективный заряд у ионов RE; 4) различие эффективного заряда для октаэдрических и тетраэдрических ионов Al отражает влияние локальной симметрии.

Согласно теоретическим исследованиям вклад редкоземельных ионов ограничивается низкоэнергетичным диапазоном (до 200 см^{-1}). Колебания октаэдрических ионов $\text{Al}_{\text{окт}}$ лежат в спектральном диапазоне $\sim 150\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, а тетраэдрических ионов $\text{Al}_{\text{тетр}}$ – в диапазонах $\sim 100\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Вклад ионов кислорода значителен во всем спектральном диапазоне за исключением низкоэнергетичного диапазона ($0\text{--}150 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность наиболее высокоэнергетичного фонона с максимум около 950 см^{-1} достаточно мала. Данный фонон соответствует растягивающему колебанию $\text{Al}_{\text{тетр}}\text{--O}$.

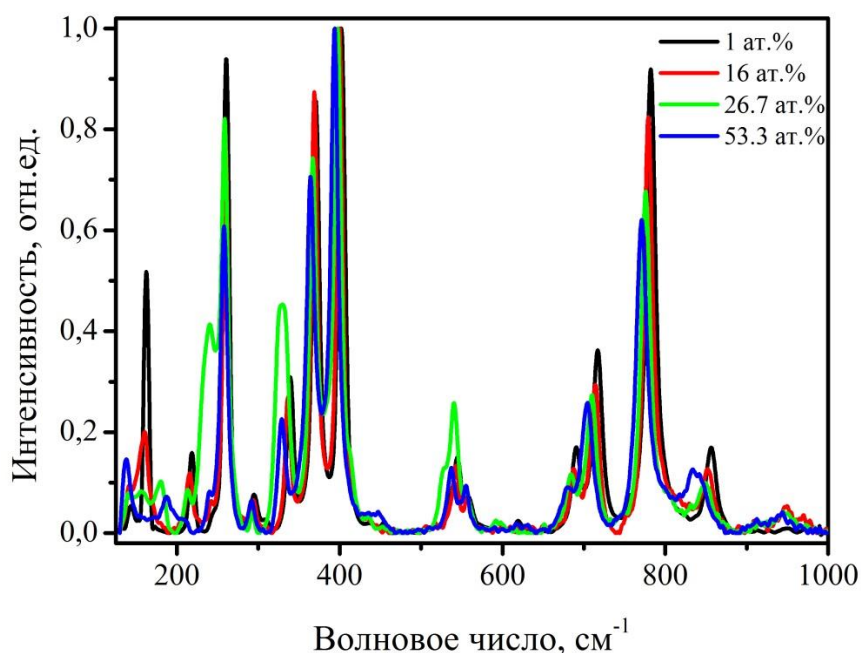


Рисунок 3.3 – Спектр комбинационного рассеяния света нанокристаллических порошков YAG:Eu^{3+} 1 ат.%, 16 ат.%, 26.7 ат.% и 53.3 ат.%

Люминесцентные свойства

Спектр люминесценции нанопорошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.%, полученный при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=393.5$ нм, изображен на рисунке 3.4. Спектр состоит из характеристических линий иона Eu^{3+} , соответствующих переходам с возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на нижележащие подуровни основного состояния $^7\text{F}_J$ ($J=1-6$). Наиболее интенсивным переходом является вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ (709 нм), что является достаточно необычным для ионов Eu^{3+} . Недавно подобная высокая интенсивность люминесценции перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ наблюдалась авторами [97]. С одной стороны, столь высокую интенсивность можно объяснить довольно большими значениями параметров Джадда-Офелта Ω_λ в сильно поляризующихся средах [98]. С другой стороны, Малашкевич и др. объясняет данный факт формированием сложных оптических центров с симметрией C_{3v} в структуре Al_2O_3 при температурах $T \geq 700^\circ\text{C}$ и последующим возрастанием параметра Ω_4 [99].

Интенсивность переходов между различными j -подуровнями зависит от точечной симметрии ионов Eu^{3+} . Обычно ионы европия замещают ионы иттрия в кристаллической решетке YAG. Точечная симметрия ионов Eu^{3+} D_2 , что является небольшим искажением центральносимметричного положения D_{2h} [100]. Согласно правилам отбора магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ (589.5 и 595.4 нм) разрешен по четности, а вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (608.7 и 629.3 нм) запрещен. В результате интенсивность люминесценции перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ выше, чем у перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$. Более слабые линии в спектре люминесценции могут быть приписаны переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$ (648.6 и 654.6 нм), $^5\text{D}_0-^7\text{F}_5$ (742.7 нм), $^5\text{D}_0-^7\text{F}_6$ (819.2 нм).

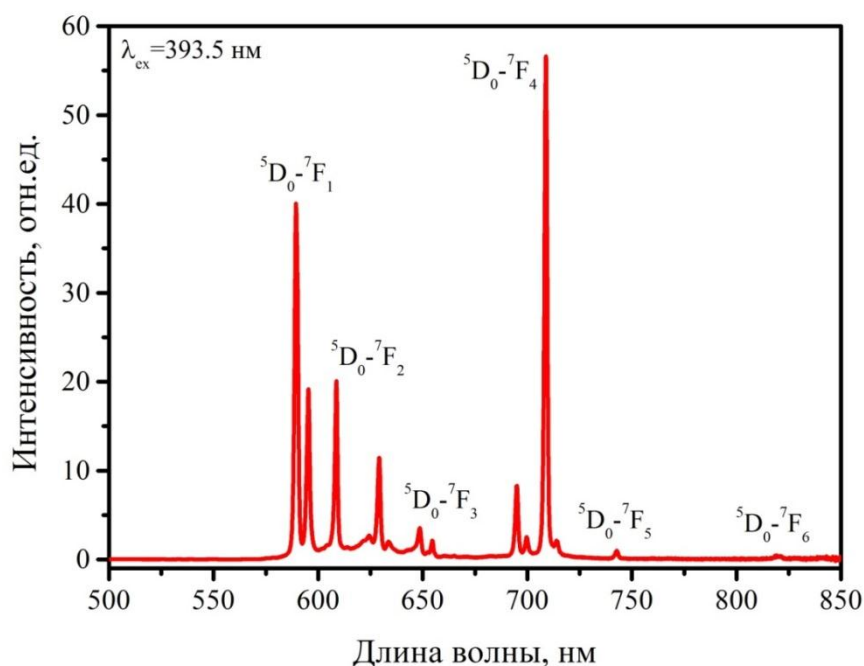


Рисунок 3.4 – Спектр люминесценции нанокристаллического порошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.% ($\lambda_{\text{ex}}=393.5$ нм)

Спектр возбуждения люминесценции нанокристаллического порошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.% для наиболее интенсивного перехода $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ с максимумом 709 нм показан на рисунке 3.5. Спектр возбуждения люминесценции также состоит из узких линий, соответствующих переходам внутри 4f-оболочки. Наиболее интенсивной линией возбуждения является полоса перехода $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{L}_6$ с максимумом 393.5 нм. Остальные линии могут быть приписаны следующим переходам: $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{L}_8$ (319 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_4$ (362 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{L}_7$ (379 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_3$ (417 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_2$ (465 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_1$ (527 нм), $^7\text{F}_1\text{--}^5\text{D}_0$ (590 нм). Наличие в спектре возбуждения люминесценции перехода $^7\text{F}_1\text{--}^5\text{D}_0$ говорит о ненулевой заселенности уровня $^7\text{F}_1$ при комнатной температуре.

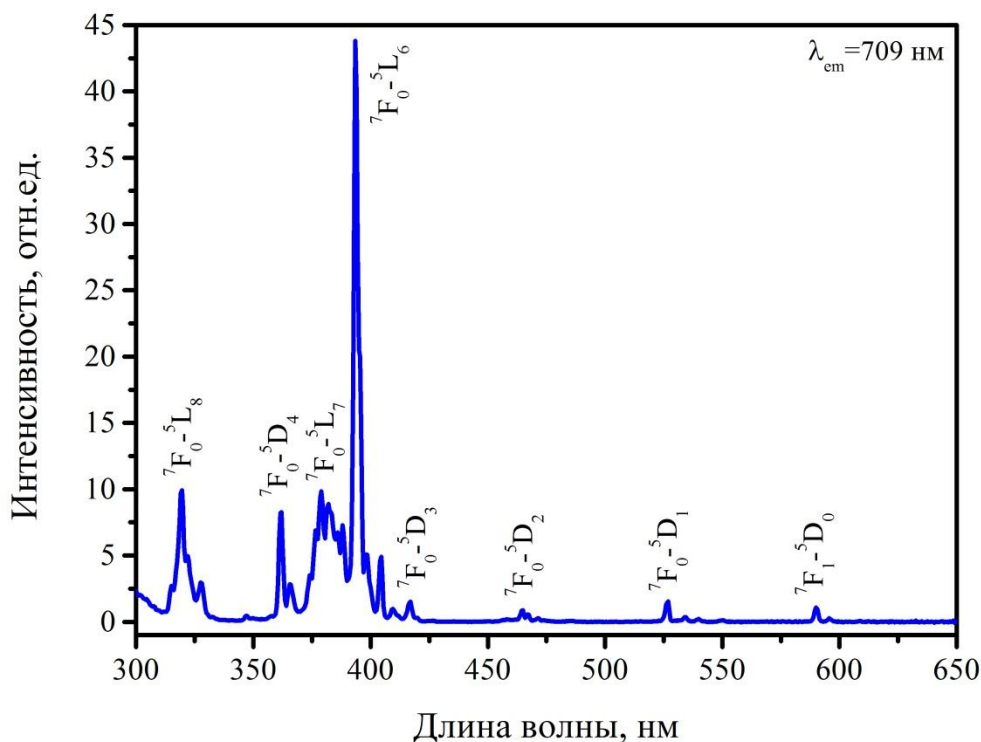


Рисунок 3.5 – Спектр возбуждения люминесценции нанокристаллического порошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.% ($\lambda_{\text{em}}=709$ нм)

Изучение зависимости интенсивности люминесценции от концентрации редкоземельных ионов европия в нанопорошках YAG проведено для двух наиболее интенсивных линий 589.5 и 709 нм, соответствующих магнитному $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и вынужденному электрическому $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ дипольным переходам. Результаты исследований представлены на рисунке 3.6. Видно, что интенсивность люминесценции возрастает при увеличении концентрации легирования до 16 ат.%. Дальнейшее увеличение концентрации европия приводит к уменьшению люминесценции. Подобное поведение характерно для люминесцентной интенсивности обоих переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$. Явление уменьшения интенсивности люминесценции при увеличении концентрации хромофора называется концентрационным тушением. Следует подчеркнуть, что оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} (с точки зрения интенсивности люминесценции) в синтезированных

нами нанопорошках YAG:Eu^{3+} довольно большая (16 ат.%) по сравнению с нанопорошками, синтезированными другими методами (3–8 ат.%) [101–103]. Данный факт, скорее всего, объясняется хорошими структурными свойствами нанопорошков, полученных модифицированным методом Печини, а именно регулярным окружением люминесцирующих ионов и равномерным распределением ионов Eu^{3+} в матрице основы.

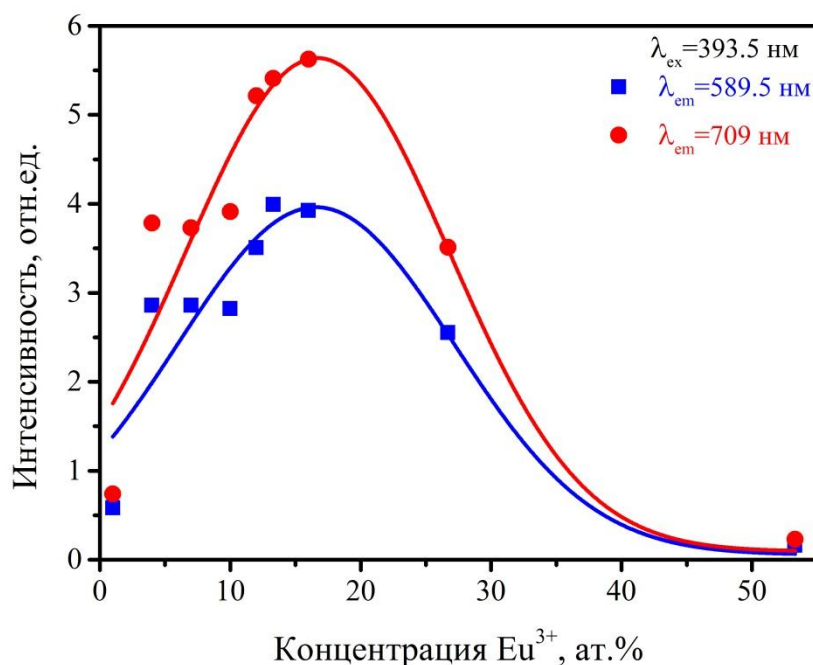


Рисунок 3.6 — Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков YAG:Eu^{3+}

В рамках данной работы также изучено влияние температуры отжига нанокристаллических порошков YAG:Eu^{3+} на люминесцентные свойства. Спектры люминесценции образцов YAG:Eu^{3+} 6 ат.% с температурами отжига 800, 850, 900, 950 и 1000 °C приведены на рисунке 3.7. Анализируя полученные спектры, особое внимание необходимо уделить интенсивностям переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$.

Большинство f–f переходов в лантаноидах не чувствительны к окружению. Однако на некоторые переходы изменение окружения люминесцирующего иона все-таки может повлиять. Такие переходы называются сверхчувствительными. Магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ не чувствителен к точечной симметрии, так как он разрешен по четности. В то же время вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ является сверхчувствительным и интенсивность его люминесценции может сильно варьироваться в зависимости от локальной симметрии и ближайшего окружения [104].

Наиболее интенсивным переходом для образцов, синтезированных при температурах 800 и 850 °C, является переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$, а для образцов, синтезированных при температуре 900 °C и выше — переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$. Как уже было сказано выше, соотношение их интенсивностей зависит

от симметрии окружения иона Eu^{3+} . Чем в более центральносимметричном положении находится ион европия, тем меньше интенсивность вынужденного электрического дипольного перехода по сравнению с магнитным дипольным. При анализе спектров следует учитывать также данные рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограммы образца алюмоиттриевого граната с температурой отжига 800 °С показывает, что при данной температуре в образце не образуется кристаллической решетки. Это означает, что у данного образца нет дальнего порядка, то есть, нет симметрии относительно инверсии. Поэтому в спектре люминесценции наиболее интенсивной является линия, соответствующая вынужденному электрическому дипольному переходу.

Таким образом, можно утверждать, что при изменении условий синтеза оксидных нанокристаллических порошков, а именно при увеличении температуры отжига кристаллическая решетка становится все более и более «правильной». Вследствие этого растет симметрия окружения ионов европия и более интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход.

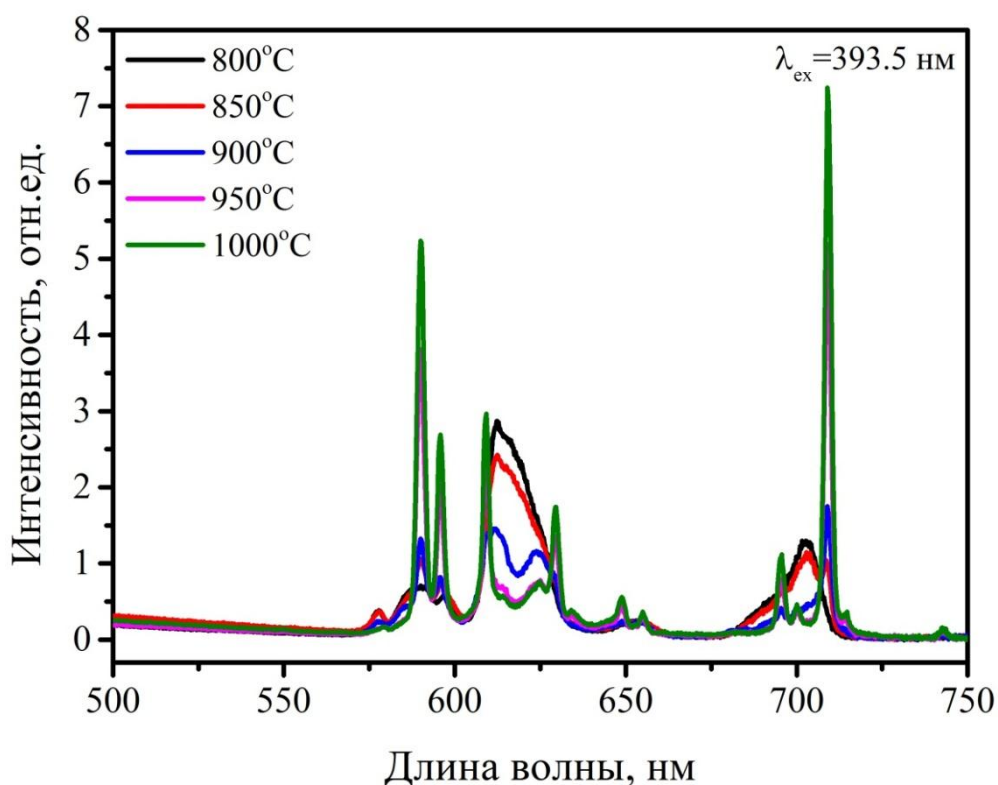


Рисунок 3.7 – Спектры люминесценции нанопорошков YAG:Eu^{3+} 6 ат.% с различными температурами отжига

Наряду со стационарной люминесценцией большой интерес представляют также временные измерения. Исследуя зависимость интенсивности люминесценции от времени, можно найти величину, характеризующую возбужденный уровень – время жизни. Время жизни

возбужденного уровня показывает, сколько в среднем электрон находится на данном уровне. Время жизни определяется совокупностью излучательных и безизлучательных процессов. Вероятность излучательного процесса зависит от силы осциллятора перехода и от корректировки локального поля. Многофононная релаксация определяется количеством участвующих фононов, в то время как вероятность кооперативных процессов зависит от расстояния между взаимодействующими центрами.

В данной работе исследовалось время жизни возбужденного уровня ионов европия 5D_0 для концентрационной серии нанопорошков $YAG:Eu^{3+}$. Для этого измерялась зависимость интенсивности люминесценции на длине волны $\lambda_{em}=709$ нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) от времени при длине волны возбуждения $\lambda_{ex}=393.5$ нм. Кривые затухания люминесценции приведены на рисунке 3.8 в полулогарифмическом масштабе.

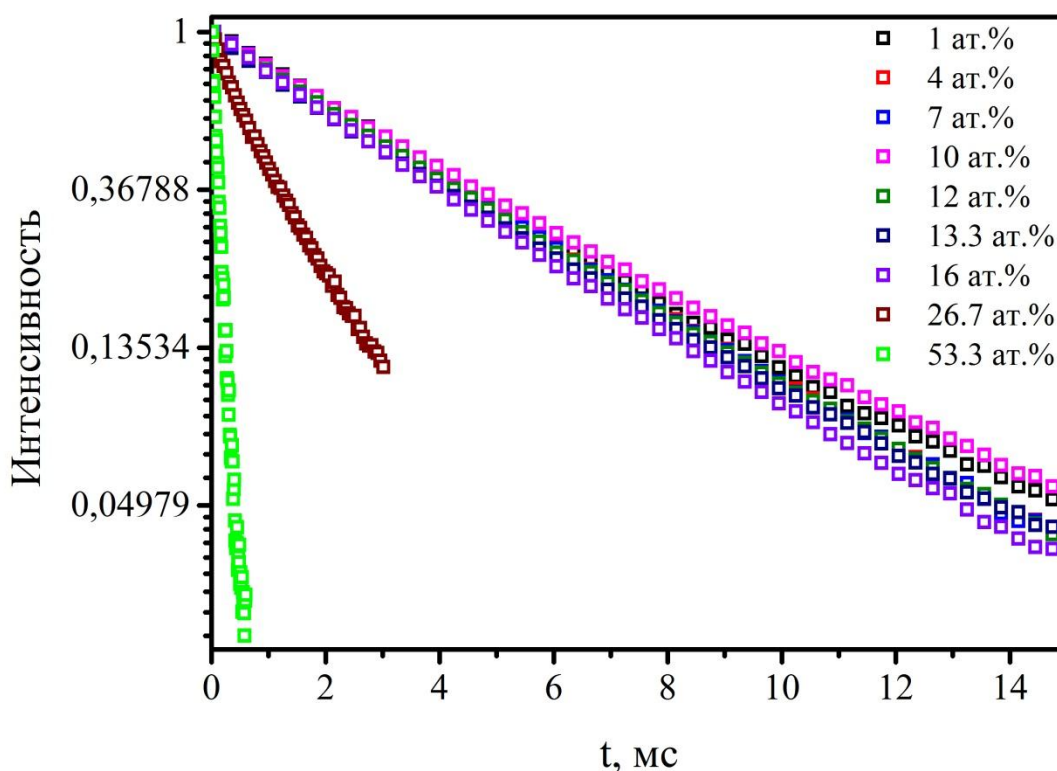


Рисунок 3.8 – Кривые затухания люминесценции концентрационной серии нанопорошков $YAG:Eu^{3+}$ ($\lambda_{ex}=393.5$ нм, $\lambda_{em}=709$ нм)

Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы экспоненциальной зависимостью:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_f}}, \quad (3.1)$$

где τ_f – наблюдаемое время жизни уровня 5D_0 . Зависимость времени жизни уровня 5D_0 от концентрации европия представлена на рисунке 3.9. Видно, что вплоть до концентрации европия 16 ат.% наблюдаемое время жизни практически не меняется (среднее значение 4.4 мс).

Однако при дальнейшем повышении концентрации легирования наблюдается резкое уменьшение времени жизни. Данный факт можно объяснить увеличением вероятности безызлучательных процессов. Известно, что вероятности многофононного тушения и тушения на примесях не зависят от концентрации легирования. Основными процессами, сильно зависящими от концентрации легирования, являются кооперативные процессы, в частности кросс-релаксация и миграция. Проанализировав структуру энергетических уровней ионов Eu^{3+} , можно сделать вывод, что метастабильный уровень $^5\text{D}_0$ не может участвовать в процессах кросс-релаксации. Кроме того, известно, что при кросс-релаксационных процессах должно происходить изменение формы кривой затухания люминесценции, а в нашем случае форма кривой затухания люминесценции остается одинаковой для всего концентрационного ряда. Следовательно, влияние кросс-релаксации пренебрежимо мало. Еще одним видом кооперативных процессов является миграция возбуждения. Миграция сама по себе не приводит к изменению суммарного энергетического состояния ионов, однако увеличение вероятности миграции приводит к большей вероятности тушения на примесях из-за пространственного распространения возбуждения.

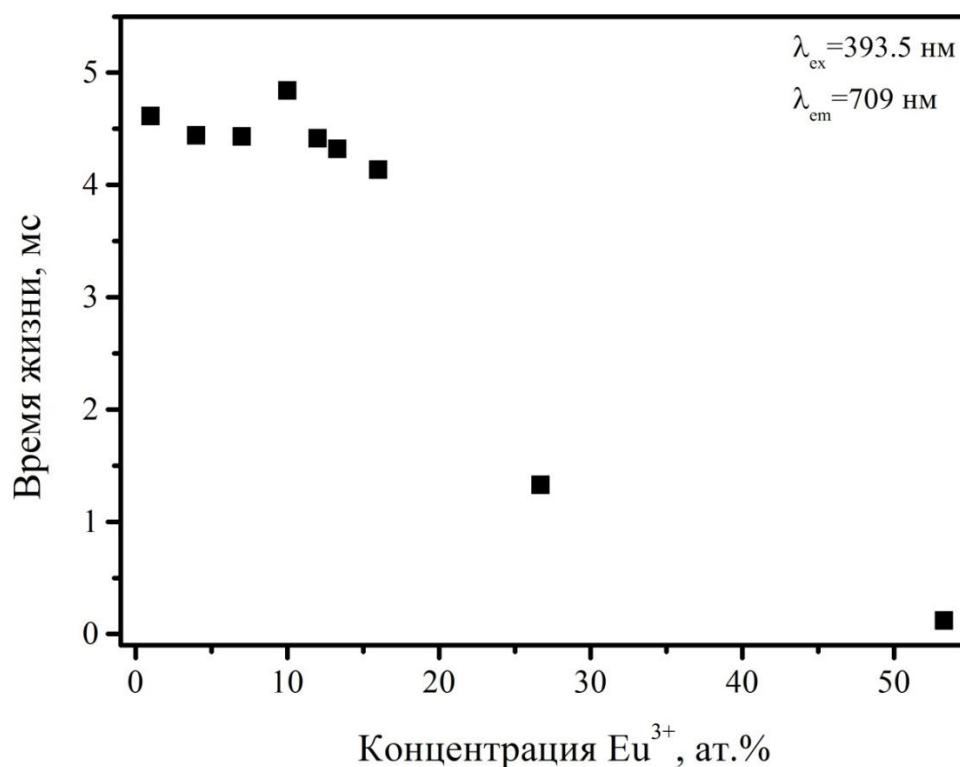


Рисунок 3.9 – Зависимость времени жизни возбужденного уровня европия $^5\text{D}_0$ от концентрации легирования нанокристаллических порошков YAG:Eu^{3+}

Для более глубокого понимания люминесцентных свойств изучаемых образцов с помощью теории интенсивностей $4f-4f$ переходов были вычислены вероятности излучательных и безызлучательных процессов (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость излучательной (A_r), безызлучательной (A_{nr}) и полной (A_{total}) вероятности, радиационного времени жизни уровня европия 5D_0 (τ_{0f}) и квантовой эффективности (η) от концентрации ионов Eu^{3+} в $YAG:Eu^{3+}$.

Концентрация ионов Eu^{3+} , ат.%	A_r, c^{-1}	A_{nr}, c^{-1}	A_{total}, c^{-1}	$\tau_{0f}, \text{мс}$	$\eta, \%$
1	140.0	76.9	216.9	7.14	65
4	141.6	83.6	225.2	7.06	63
7	140.9	84.8	225.7	7.09	62
10	145.5	61.1	206.6	6.87	70
12	150.4	76.3	226.8	6.65	66
13.3	142.0	89.5	231.5	7.04	61
16	148.0	94.2	242.1	6.76	61
26.7	149.7	602.2	751.9	6.68	20
53.3	186.6	8146.8	8333.3	5.36	2

Анализируя результаты проведенных вычислений, можно сделать вывод, что вероятность излучательных процессов практически не меняется во всем концентрационном ряду. Незначительные изменения, скорее всего, объясняются изменением кристаллического поля. Несмотря на очень близкие размеры ионов, замещение ионов иттрия ($r(Y^{3+}) = 0.89 \text{ \AA}$) на ионы европия ($r(Eu^{3+}) = 0.95 \text{ \AA}$) [105] приводит к небольшим смещениям энергетических уровней Eu^{3+} и, следовательно, влияет на силы осцилляторов и значение коррективы локального поля.

Вероятность безызлучательных процессов остается постоянной (среднее значение 81 см^{-1}) вплоть до концентрации европия 16 ат.%, однако при больших концентрациях легирования происходит резкий рост. Например, для нанопорошка $YAG:Eu^{3+}$ 26.7 ат.% вероятность безызлучательных процессов равна 602 с^{-1} , а для $YAG:Eu^{3+}$ 53.3 ат.% – 8147 с^{-1} . Основной причиной увеличения вероятности безызлучательных процессов является увеличение эффективности пространственной миграции энергии по образцу, в том числе и к различным примесям (например, OH^- группам).

Квантовый выход уровня 5D_0 равен отношению вероятности излучательных процессов к полной вероятности. Другими словами он показывает возможность излучательной релаксации с данного уровня. Значения квантового выхода уровня 5D_0 в изученной концентрационной серии практически не менялось до замещения 16 ат.% атомов иттрия. Дальнейшее увеличение концентрации европия приводит к резкому падению квантового выхода уровня 5D_0 вплоть до

2%. Такое поведение объясняется резким увеличением вероятности безызлучательных процессов при неизменности вероятности излучательных процессов.

3.2 Нанокристаллические порошки $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Структурные свойства

Структурные свойства нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, синтезированных модифицированным методом Печини, исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа. Представленная на рисунке 3.10 дифрактограмма образца $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.% полностью совпадает с дифрактограммой тетрагональной фазы YVO_4 из библиотеки рентгеновских спектров (JCPDS 17-0341). Таким образом, можно сделать вывод, что в результате синтеза образуется только тетрагональная фаза без примесей. Ионы европия замещают ионы иттрия в кристаллической решетке и имеют точечную симметрию D_{2d} .

Используя полученную дифрактограмму, методом Ритвельда с помощью программы Bruker TOPAS 4.2 был рассчитан средний размер кристаллитов. Он оказался равен примерно 80 нм.

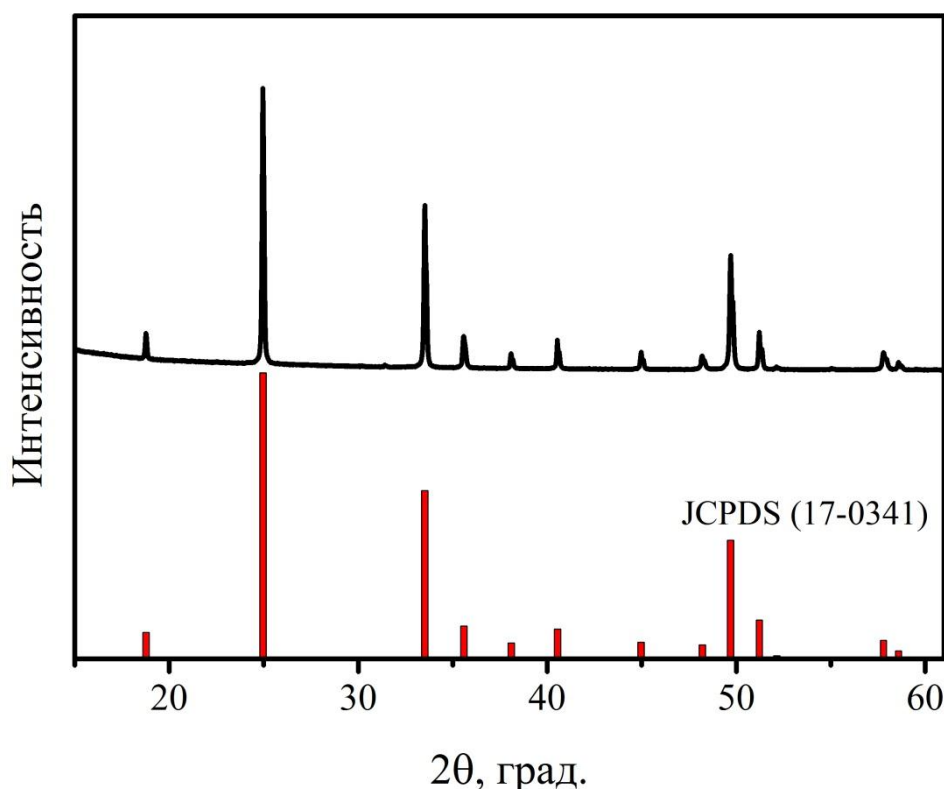


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма нанокристаллического порошка $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.% (сверху) и дифрактограмма тетрагональной фазы YVO_4 (JCPDS 17-0341) (снизу)

Морфология нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образца $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.%,

полученные с различными ускоряющими напряжениями, представлены на рисунке 3.11. Порошки представляют собой смесь крупных, хорошо ограненных частиц размером от 0.5 до 5 мкм и слабо агломерированных наночастиц размером порядка 100 нм. При обработке образцов ультразвуком агломераты разделяются на отдельные наночастицы.

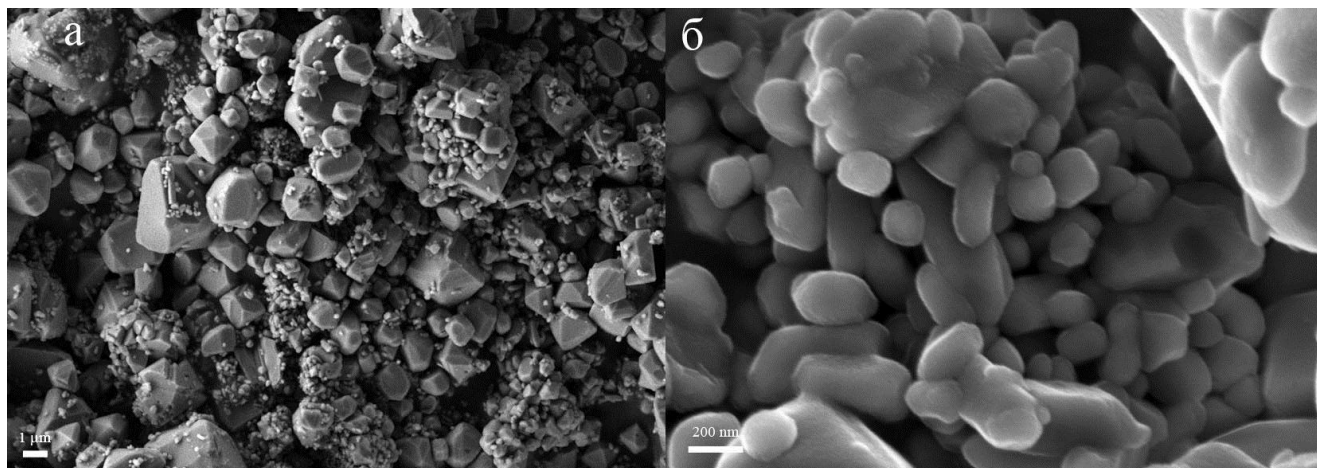


Рисунок 3.11 – Микрофотографии нанокристаллического порошка $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.%

Спектры комбинационного рассеяния для нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ с различной концентрацией ионов европия ($C(\text{Eu}^{3+}) = 2$ ат.%, 10 ат.% и 30 ат.%) приведены на рисунке 3.12. В спектрах КРС наблюдаются узкие линии, подтверждающие гомогенность и хорошую кристалличность синтезированного порошка. Сформировавшаяся кристаллическая фаза также подтверждается проведенным ранее рентгеноструктурным анализом.

Теоретико-групповой анализ колебаний в структуре циркона с пространственной группой $I41/amd$ и двумя формульными единицами в элементарной ячейке дает следующий спектр колебаний [106–108]:

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u \quad (3.2)$$

Активными в спектрах комбинационного рассеяния являются колебательные моды:

$$\Gamma^{\text{RS}} = 2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g \quad (3.3)$$

Все колебательные моды делятся на внутренние колебания аниона VO_4^{3-} и внешние колебания $\text{Y}^{3+}(\text{Eu}^{3+}) - \text{VO}_4^{3-}$. Внешние колебания имеют меньшие значения волновых чисел и располагаются в низкоэнергетичном диапазоне: $B_{1g}(\text{III})$ (157 см^{-1}) и $E_g(\text{III})$ (163 см^{-1}). Внутренние колебания аниона VO_4^{3-} более высокоэнергетичны – B_{2g} (260 см^{-1}), $378 A_{1g}(\text{II})$ (378 см^{-1}), $B_{1g}(\text{II})$ (489 см^{-1}), $B_{1g}(\text{I})$ (814 см^{-1}), $E_g(\text{I})$ (838 см^{-1}) и $A_{1g}(\text{I})$ (890 см^{-1}). Наиболее интенсивному фону соответствует полносимметричное колебание A_{1g} с волновым числом 890 см^{-1} .

Из полученных колебательных спектров видно, что при увеличении концентрации легирования у линий КРС наблюдается «красный» сдвиг, то есть линии смещаются в сторону меньших волновых чисел.

На смещение линий комбинационного рассеяния при замещении одного элемента структуры другим влияют следующие факторы: изменение эффективной массы и изменение эффективного потенциала. В нашем случае происходит замещение ионов иттрия ($^{89}_{39}\text{Y}^{3+}$) на ионы европия ($^{152}_{63}\text{Eu}^{3+}$). Замещение на элемент с большей массой приводит к уменьшению волнового числа (частоты) колебания. К аналогичному эффекту также приводит замещение на элемент с большим количеством электронов [109,110].

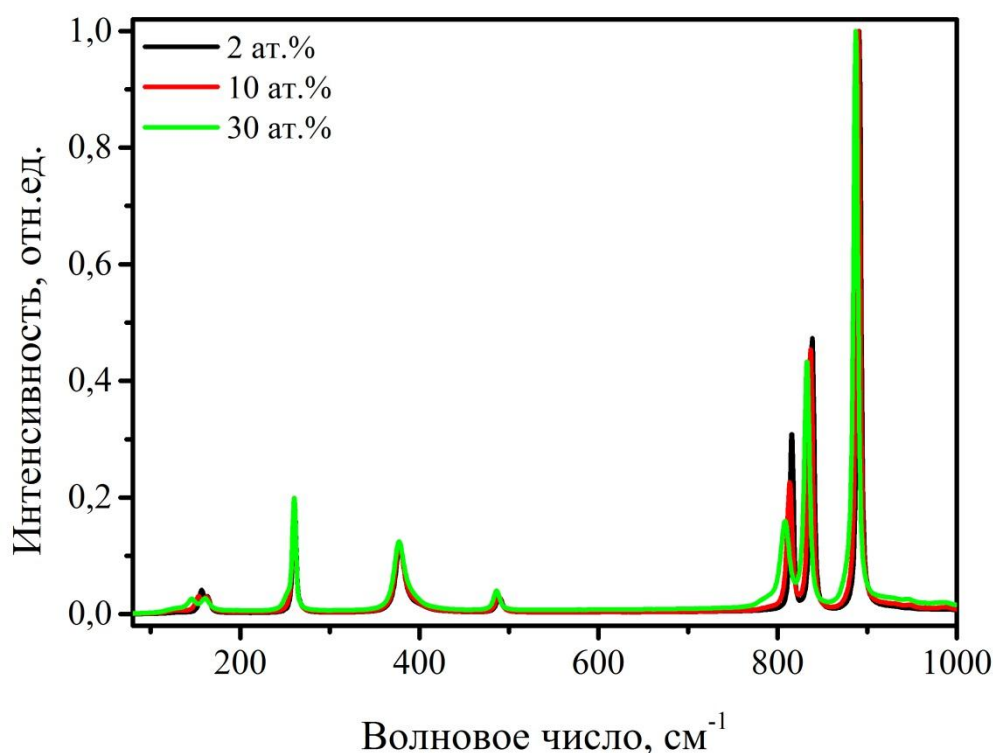


Рисунок 3.12 – Спектр комбинационного рассеяния света нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 2 ат.%, 10 ат.% и 30 ат.%

Люминесцентные свойства

Спектр люминесценции нанокристаллического порошка $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.% представлен на рисунке 3.13. Люминесценция образца возбуждалась излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=300$ нм. Спектр состоит из характеристических узких линий эмиссии иона Eu^{3+} , соответствующих переходам электронов внутри 4f-оболочки. Из-за отсутствия инверсии относительно ионов Eu^{3+} (точечная группа симметрии D_{2d}) вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ является более интенсивным, чем магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$. Каждый переход расщеплен на две штарковские линии: $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ (614.6 и 618.3 нм), $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ (592.8 и 594 нм). Также в спектре люминесценции наблюдаются следующие линии: $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_3$ (647.8 и 651.5 нм),

$^5D_0-^7F_4$ (697.7 и 703.7 нм), $^5D_1-^7F_1$ (538 нм) и $^5D_2-^7F_6$ (608.7 нм). Низкоинтенсивная линия с центром на 586.2 нм относится к переходу $^5D_1-^7F_3$.

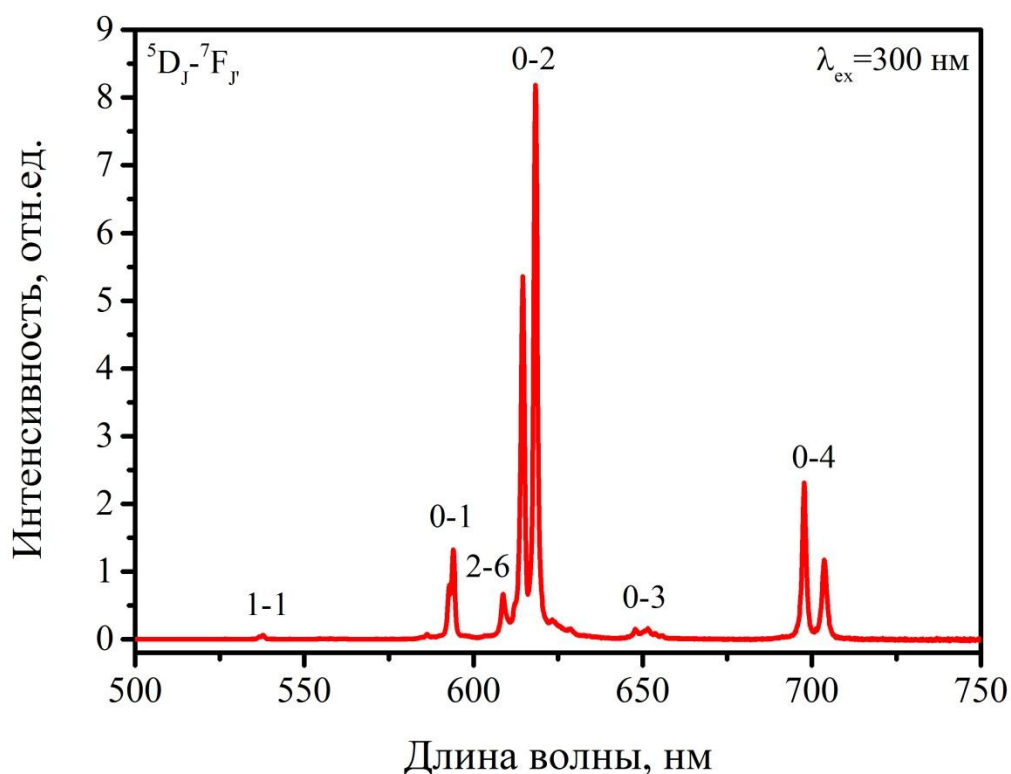


Рисунок 3.13 – Спектр люминесценции нанокристаллического порошка $YVO_4:Eu^{3+}$ 6 ат.% ($\lambda_{ex}=300$ нм)

Спектр возбуждения люминесценции нанопорошка $YVO_4:Eu^{3+}$ 6 ат.% для вынужденного электрического дипольного перехода $^5D_0-^7F_2$ с максимумом $\lambda_{em}=618.3$ нм показан на рисунке 3.14. Спектр состоит из широкой полосы и нескольких узких линий в более длинноволновой области. Широкая полоса с максимумом около 300 нм может соответствовать переносу заряда от атомов кислорода к центральному атому ванадия внутри иона VO_4^{3-} . С другой стороны, эта полоса может объясняться переносом заряда (CT) между Eu^{3+} и O^{2-} , электрон с орбитали кислорода ($2p^6$) переходит на орбиталь европия $4f^6$ [72,111]. Таким образом, можно сделать вывод, что широкая полоса в ультрафиолетовой области спектра связана с перекрыванием поглощения VO_4^{3-} группы и переносом заряда между Eu^{3+} и O^{2-} . Узкие линии в спектре возбуждения связаны с типичными переходами внутри иона Eu^{3+} , которые могут быть приписаны переходам $^7F_0-^5D_4$ (363 нм), $^7F_0-^5L_7$ (382 нм), $^7F_0-^5L_6$ (395 нм), $^7F_0-^5D_3$ (417 нм), $^7F_0-^5D_2$ (466.5 нм), $^7F_0-^5D_1$ (527 нм), $^7F_1-^5D_1$ (538 нм).

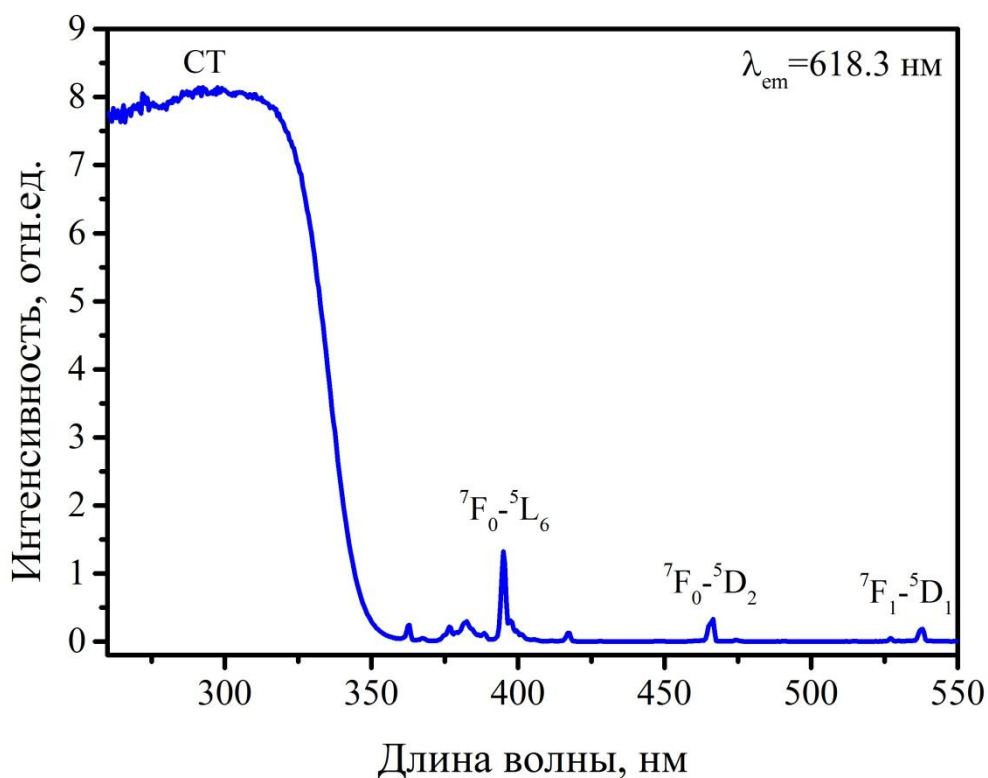


Рисунок 3.14 – Спектр возбуждения люминесценции нанокристаллического порошка $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат. % ($\lambda_{\text{em}}=618.3$ нм)

Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ изучалась при различных длинах волн возбуждающего излучения. Независимо от длины волны возбуждения интенсивность люминесценции регистрировалась на длине волны $\lambda_{\text{em}}=618.3$ нм (переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$).

В первом случае для возбуждения люминесценции использовалась длина волны $\lambda_{\text{ex}}=300$ нм (рисунок 3.15а). Во втором случае использовалась длина волны $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм (рисунок 3.15б). В обоих случаях интенсивность люминесценции сначала возрастает при увеличении концентрации легирования, а затем наблюдается концентрационное тушение люминесценции. Однако, оптимальные концентрации ионов Eu^{3+} (с точки зрения интенсивности люминесценции) существенно различаются при использовании разных длин волн возбуждения. Так при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}}=300$ нм оптимальная концентрация замещения равна 6 ат.%, а при длине волны $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм намного больше – 20 ат. %.

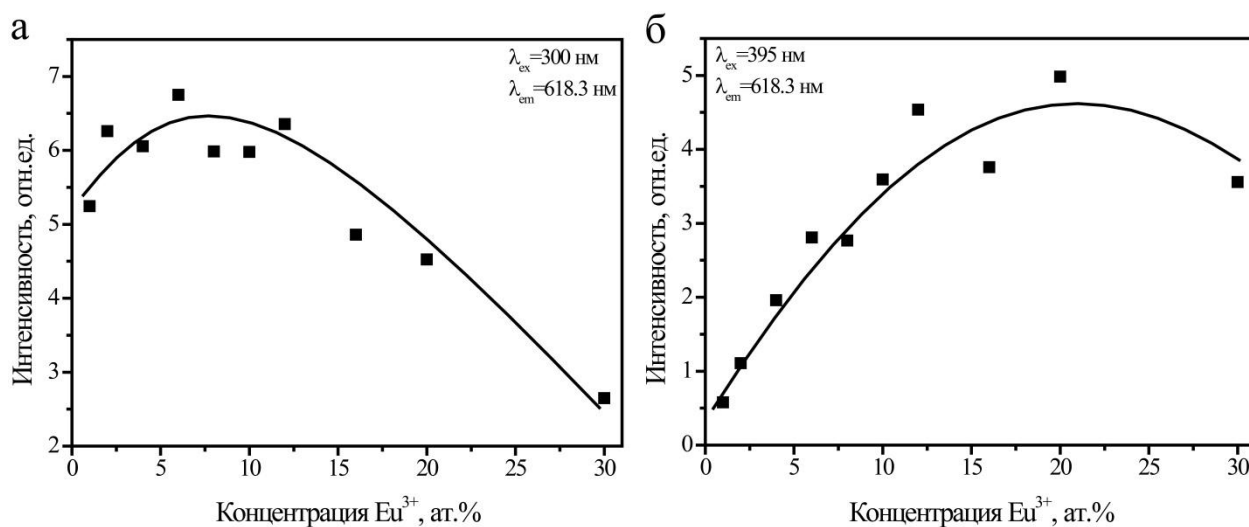


Рисунок 3.15 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при длине волны возбуждения а) $\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$, б) $\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$

Для объяснения различия оптимальных концентраций ионов Eu^{3+} , необходимо подробно рассмотреть процессы, происходящие в нанопорошках $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ после поглощения возбуждающего излучения.

Как уже было написано выше, длина волны 300 нм сначала поглощается матрицей основы YVO_4 , а затем возбуждение передается ионам европия. Поглощение кванта света с длиной волны 395 нм непосредственно приводит к переходу электрона в ионе европия, то есть к прямому возбуждению люминесцентных центров. Авторами [112] составлена схема, описывающая некоторые процессы, происходящие при поглощении света анионом VO_4^{3-} . Однако, в литературе нет описания всех процессов после прямого возбуждения ионов европия.

На рисунке 3.16 схематически изображены все процессы, происходящие при различных способах возбуждения люминесценции в нанокристаллических порошках $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

В соответствии с рисунком 3.16а при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$ кроме процесса передачи энергии $\text{VO}_4^{3-}-\text{Eu}^{3+}$, который может привести к излучению кванта света, происходит также перенос энергии $\text{VO}_4^{3-}-\text{VO}_4^{3-}$, который увеличивает вероятность безызлучательной рекомбинации. Однако данный процесс уменьшает только эффективность возбуждения и не влияет на оптимальную концентрацию легирования. Различие оптимальных концентраций ионов Eu^{3+} можно объяснить существованием процесса обратной передачи энергии $\text{Eu}^{3+}-\text{VO}_4^{3-}$ при использовании возбуждения $\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$. Существование такого процесса означает, что возбуждение может пространственно мигрировать не только через ионы Eu^{3+} , но и через группы VO_4^{3-} . При миграции возбуждения возрастает вероятность передачи возбуждения безызлучательным центрам, что в конечном итоге приводит к тушению люминесценции.

В случае прямого возбуждения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=395$ нм) передача энергии $\text{Eu}^{3+}-\text{VO}_4^{3-}$ невозможна (рисунок 3.16б), так как VO_4^{3-} группа не может поглотить излучение с длиной волны 395 нм из-за отсутствия энергетических уровней в этой области спектра [112–114]. Таким образом, пространственная миграция возбуждения возможна только через ионы Eu^{3+} .

Следовательно, при использовании длины волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}}=300$ нм влияние концентрационного тушения люминесценции проявляется при меньшем количестве ионов Eu^{3+} из-за существования процесса обратной передачи энергии $\text{Eu}^{3+}-\text{VO}_4^{3-}$.

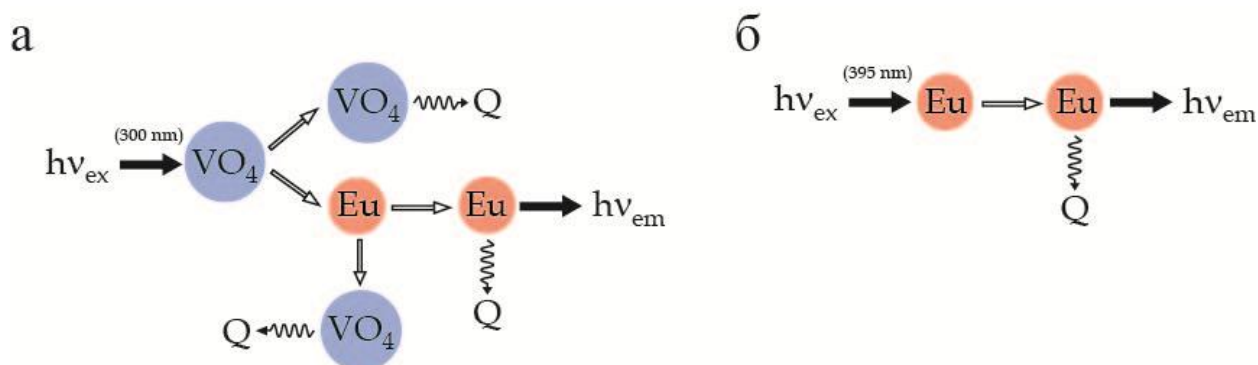


Рисунок 3.16 – Схематическое изображение процессов, происходящих при поглощении образцом $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ излучения а) $\lambda_{\text{ex}}=300$ нм, б) $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм

Еще одним фактором, влияющим на люминесцентные свойства, являются условия синтеза образцов. Было изучено влияние температуры отжига на интенсивность люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.%. Температура отжига варьировалась от 850 до 1050 °С. В отличие от образцов алюмоиттриевого граната, легированного европием, изменение температуры отжига не приводило к изменению формы спектра, а лишь влияло на интенсивность линий. Поэтому на рисунке 3.17 изображено изменение интенсивности люминесценции линии вынужденного электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$. Видно, что при увеличении температуры отжига растет и интенсивность люминесценции. Данный факт объясняется улучшением кристалличности образца и уменьшением количества OH^- групп на поверхности наночастиц [48,115]. Кроме того известно, что увеличение температуры отжига ведет к увеличению размера наночастиц, что в свою очередь также приводит к усилению люминесценции [79].

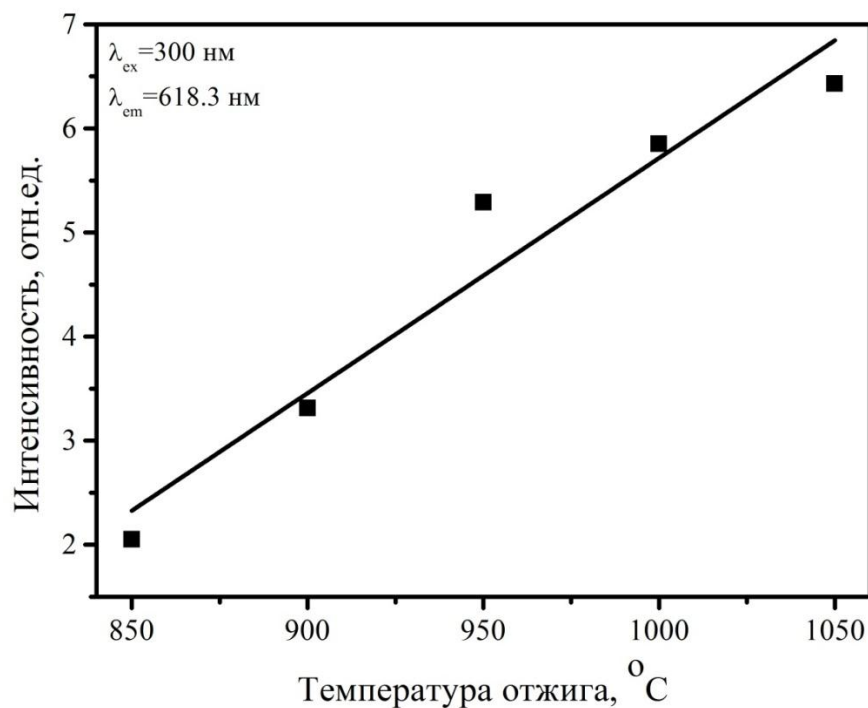


Рисунок 3.17 – Зависимость интенсивности люминесценции нанопорошка $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 6 ат.% от температуры отжига

Для всей концентрационной серии нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ была исследована кинетика люминесценции. Интенсивность люминесценции измерялась на длине волны $\lambda_{\text{em}}=618.3$ нм (переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$) при использовании в качестве возбуждающего излучения длины волны $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм. Кривые затухания люминесценции приведены на рисунке 3.18 в полулогарифмическом масштабе.

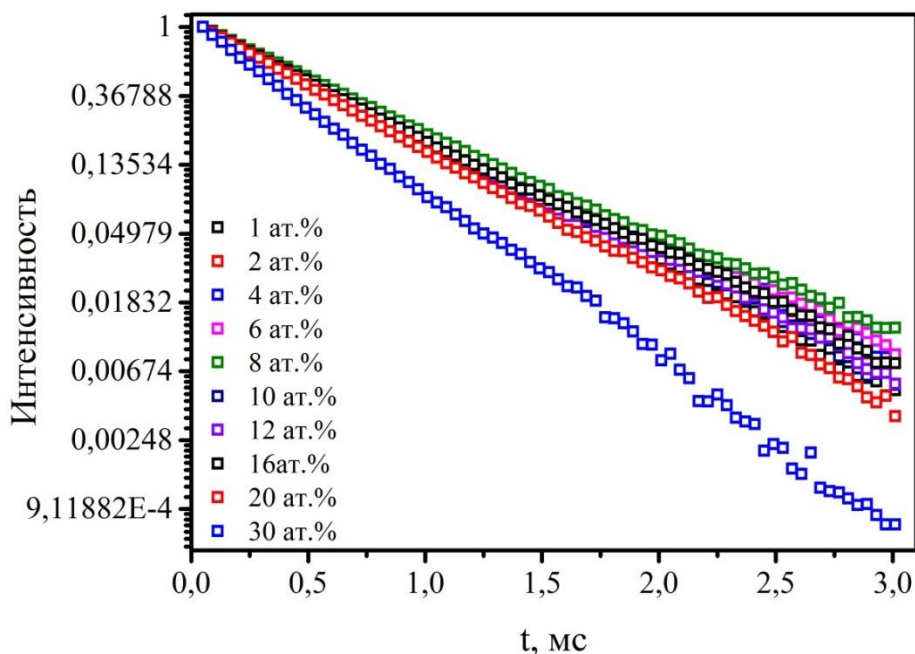


Рисунок 3.18 – Кривые затухания люминесценции концентрационной серии нанопорошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=395$ нм, $\lambda_{\text{em}}=618.3$ нм)

Из рисунка 3.18 видно, что экспериментальные кривые затухания люминесценции образцов $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ в полулогарифмическом масштабе имеют форму прямой. Следовательно, они могут быть аппроксимированы одноэкспоненциальной зависимостью:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_f}}, \quad (3.4)$$

где τ_f – наблюдаемое время жизни уровня $^5\text{D}_0$. Зависимость времени жизни уровня $^5\text{D}_0$ от концентрации европия представлена на рисунке 3.19. Также как в случае с нанопорошками $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ наблюдаемое время жизни практически не меняется вплоть до концентрации европия 16 ат.% (среднее значение 0.59 мс). Дальнейшее повышение концентрации легирования приводит к уменьшению наблюдаемого времени жизни до 0.38 мс при замещении 40 ат.%. Уменьшение времени жизни можно связать с увеличением вероятности безызлучательных процессов.

Вероятность многофононного тушения сильно зависит от количества участвующих в процессе фононов. Энергетический зазор между метастабильным уровнем $^5\text{D}_0$ и ближайшим снизу уровнем $^7\text{F}_6$ достаточно велик – 12000 см^{-1} . Принимая во внимание величину волнового числа самого высокоэнергетичного колебания матрицы YVO_4 (890 см^{-1}), можно сделать вывод, что многофононная релаксация крайне маловероятна, так как для нее необходимо одновременное участие 14 фононов.

Эффективным тушителем люминесценции редкоземельных элементов являются OH^- группы. Так как изучаемые образцы синтезированы методами «мокрой» химии, то даже длительный отжиг при высоких температурах не позволяет полностью избавиться от OH^- групп. Кроме того, они могут быть адсорбированы из атмосферы из-за высокой поверхностной активности наночастиц. Поэтому, тушение на примесях (например, OH^- группах) дает существенный вклад в суммарную вероятность безызлучательных процессов.

Опосредованный вклад в тушение люминесценции также дает миграция. Она приводит к пространственному распространению возбуждения, что увеличивает вероятность тушения на примесях.

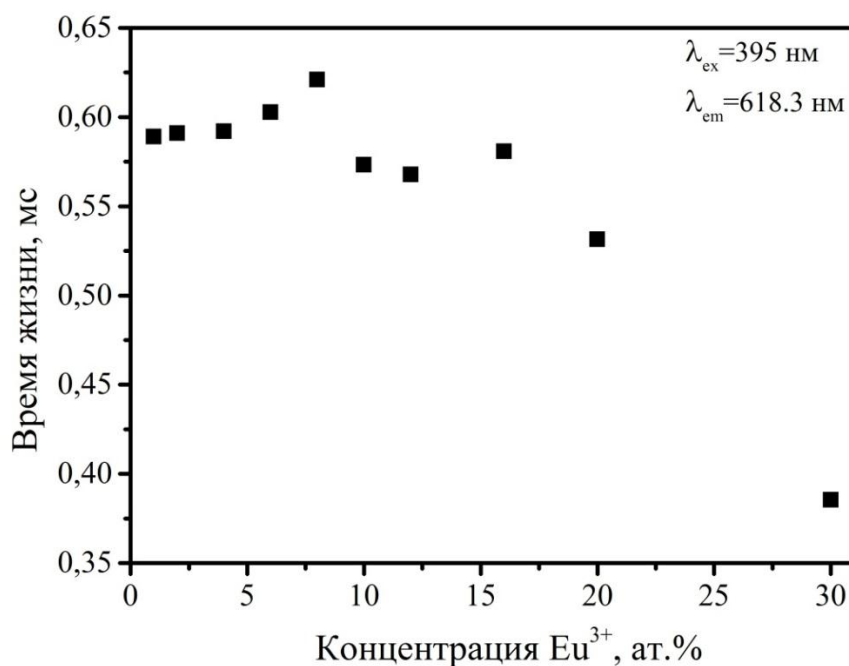


Рисунок 3.19 – Зависимость времени жизни возбужденного уровня европия $^5\text{D}_0$ от концентрации легирования нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Величины вероятностей излучательных и безызлучательных процессов для концентрационной серии $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ приведены в таблице 3.2. Вычисления проведены с помощью теории интенсивностей 4f–4f переходов.

Таблица 3.2 – Зависимость излучательной (A_r), безызлучательной (A_{nr}) и полной (A_{total}) вероятности, радиационного времени жизни уровня европия $^5\text{D}_0$ (τ_{0f}) и квантовой эффективности (η) от концентрации ионов Eu^{3+} в нанопорошках $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Концентрация ионов Eu^{3+} , ат.%	A_r, c^{-1}	A_{nr}, c^{-1}	A_{total}, c^{-1}	$\tau_{0f}, \text{мс}$	$\eta, \%$
1	607.3	1090.5	1697.8	1.65	36
2	607.1	1084.9	1692.0	1.65	36
4	608.5	1080.7	1689.2	1.64	36
6	607.8	1050.6	1658.4	1.65	37
8	616.6	993.8	1610.3	1.62	38
10	610.8	1134.4	1745.2	1.64	35
12	614.8	1145.7	1760.6	1.63	35
16	621.5	1099.7	1721.2	1.61	36
20	615.9	1267.4	1883.2	1.62	32
30	621.2	1976.2	2597.4	1.61	24

Из таблицы 3.2 видно, что вероятность излучательных процессов практически одинакова для всех нанопорошков независимо от концентрации легирования. Следовательно, замещение ионов Y^{3+} на ионы Eu^{3+} не влияет на положение энергетических уровней люминесцирующих центров и показатель преломления матрицы основы. Среднее значение вероятности излучательного процесса равно 613 с^{-1} .

Вероятность безызлучательных процессов также слабо зависит от количества ионов Eu^{3+} . Только когда концентрация легирования достигает значения 30 ат.%, вероятность безызлучательной релаксации резко возрастает. Это увеличение можно объяснить ростом вероятности миграции возбуждения и дальнейшим тушением на примесях.

Квантовый выход уровня 5D_0 в образцах $YVO_4:Eu^{3+}$ с концентрацией легирования от 1 до 20 ат.% оказался равен $\sim 35\%$. В связи с ростом вероятности безызлучательных процессов в образце $YVO_4:Eu^{3+}$ 30 ат.% по сравнению с другими нанопорошками наблюдалось снижение квантового выхода уровня 5D_0 до 24%.

3.3 Нанокристаллические порошки $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Структурные свойства

Структура концентрационной серии нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$, синтезированных методом вспенивания изучалась с помощью рентгеноструктурного анализа. На рисунке 3.20а представлены дифрактограммы образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ с различной концентрацией ионов европия ($C(Eu^{3+}) = 2\text{--}40\text{ ат.}\%$) и дифрактограмма кубической фазы Y_2O_3 из библиотеки рентгеновских спектров (JCPDS 41-1105). Практически все пики на дифрактограммах синтезированных порошков совпадают с литературными данными. Слабоинтенсивный пик около $2\theta \approx 19^\circ$ на некоторых образцах соответствует формированию байерита ($Al(OH)_3$), который не полностью промылся после синтеза. Довольно широкие дифракционные пики подтверждают формирование наночастиц.

Сравнивая дифрактограммы для концентрационной серии образцов, можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации легирования дифракционные пики смещаются в сторону меньших углов дифракции.

Для всех изученных образцов с помощью программного пакета TOPAS были посчитаны параметры элементарной ячейки. Для вычисления использовался метод полнопрофильного анализа. В результате проведенных вычислений, было обнаружено, что параметр кристаллической решетки и объем элементарной ячейки монотонно увеличиваются с ростом концентрации легирования. Данный факт можно объяснить замещением ионов иттрия ($r=0.89\text{ \AA}$) более крупными ионами европия ($r=0.95\text{ \AA}$) [105]. Следует отметить, что параметр

кристаллической решетки имеет линейную зависимость от содержания ионов Eu^{3+} в образце, что полностью согласуется с законом Вегарда (рисунок 3.20б) [116]. Этот результат показывает, что ионы европия легко встраиваются в матрицу основы Y_2O_3 из-за близких ионных радиусов и химической активности Eu^{3+} и Y^{3+} . Таким образом, можно сделать вывод о том, что большинство из ионов Eu^{3+} занимают положения ионов Y^{3+} в кристаллической решетке.

Размер кристаллитов был рассчитан методом Ритвельда с помощью программы Bruker TOPAS 4.2. Средний размер области когерентного рассеяния достигает 50 нм.

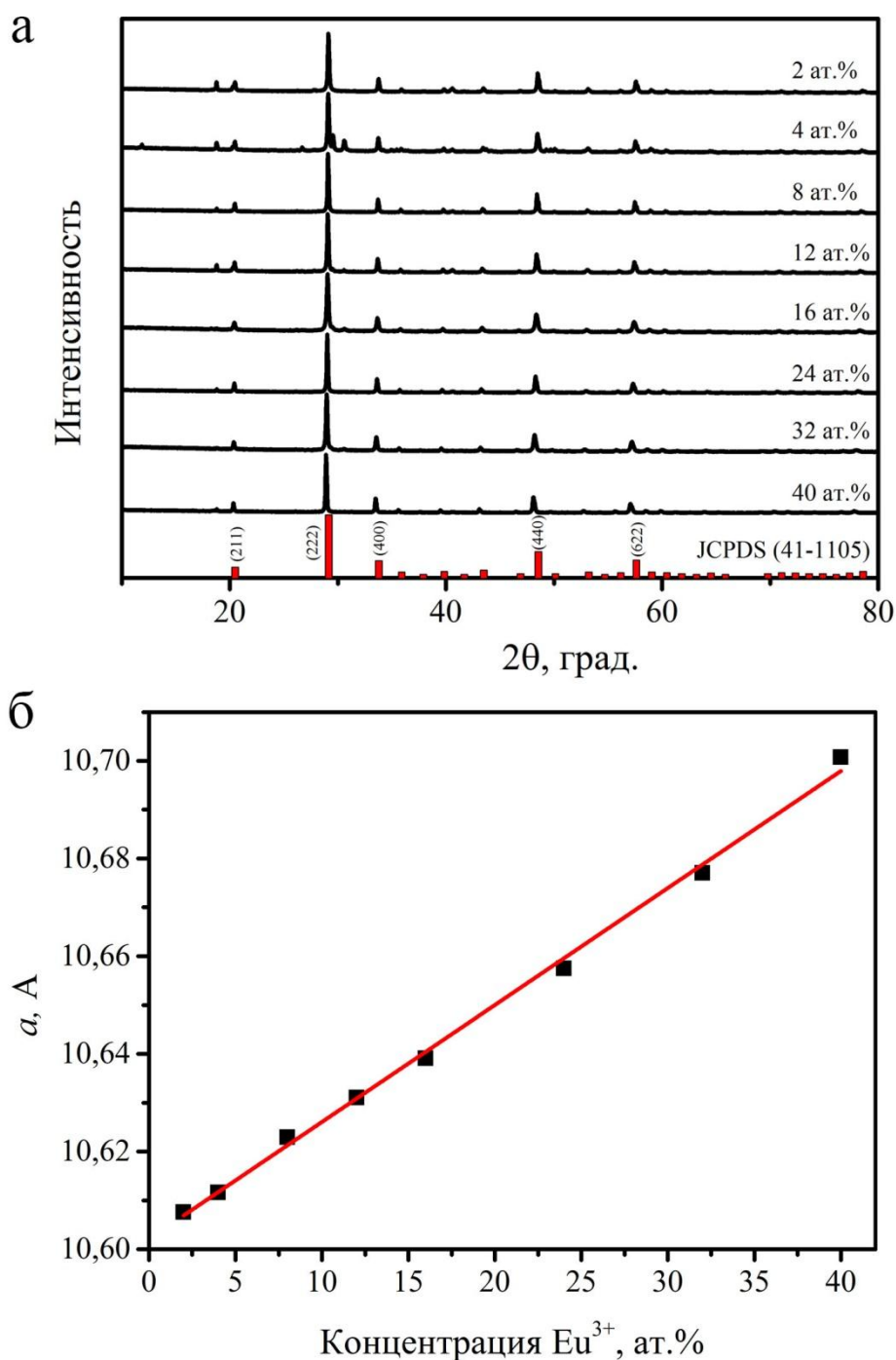


Рисунок 3.20 – а) Дифрактограммы нанокристаллических порошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($C(\text{Eu}^{3+}) = 2\text{--}40$ ат.%); б) зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации ионов Eu^{3+}

Для изучения морфологии синтезированных образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия. На рисунке 3.21 представлена микрофотография образца $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1 ат.%. Видно, что порошок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ состоит из достаточно маленьких сферических наночастиц. Средний размер этих наночастиц равен 40–50 нм, причем они имеют однородное распределение по размерам.

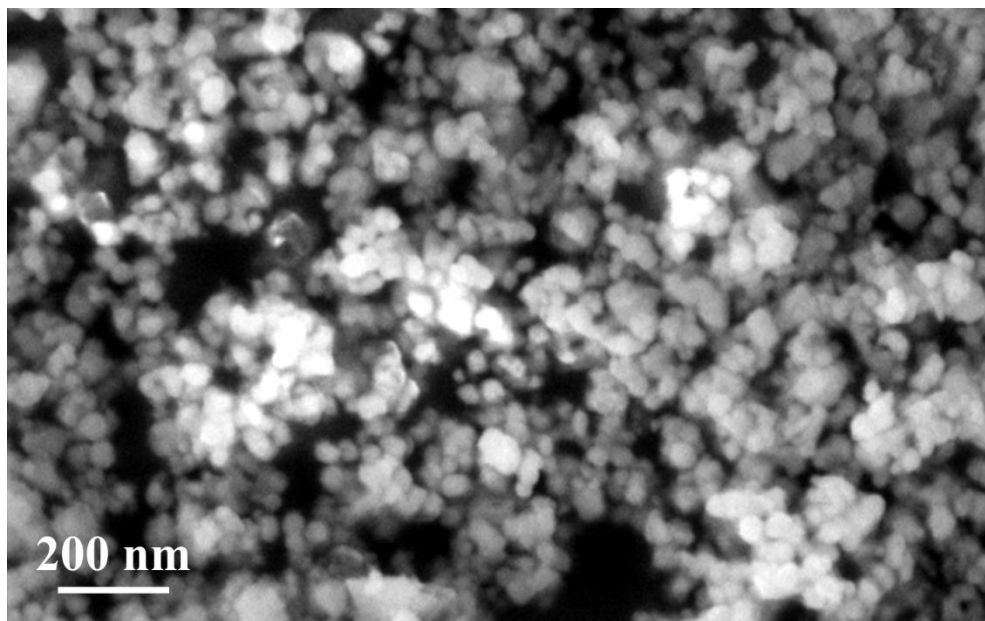


Рисунок 3.21 – Микрофотография нанокристаллического порошка $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1 ат.%

На рисунке 3.22 представлены спектры комбинационного рассеяния для нанокристаллических порошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ с различной концентрацией ионов европия ($C(\text{Eu}^{3+}) = 2\text{--}40$ ат.%). Спектры КРС были измерены в диапазоне $80\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с использованием в качестве источника излучения лазера с длиной волны 488 нм.

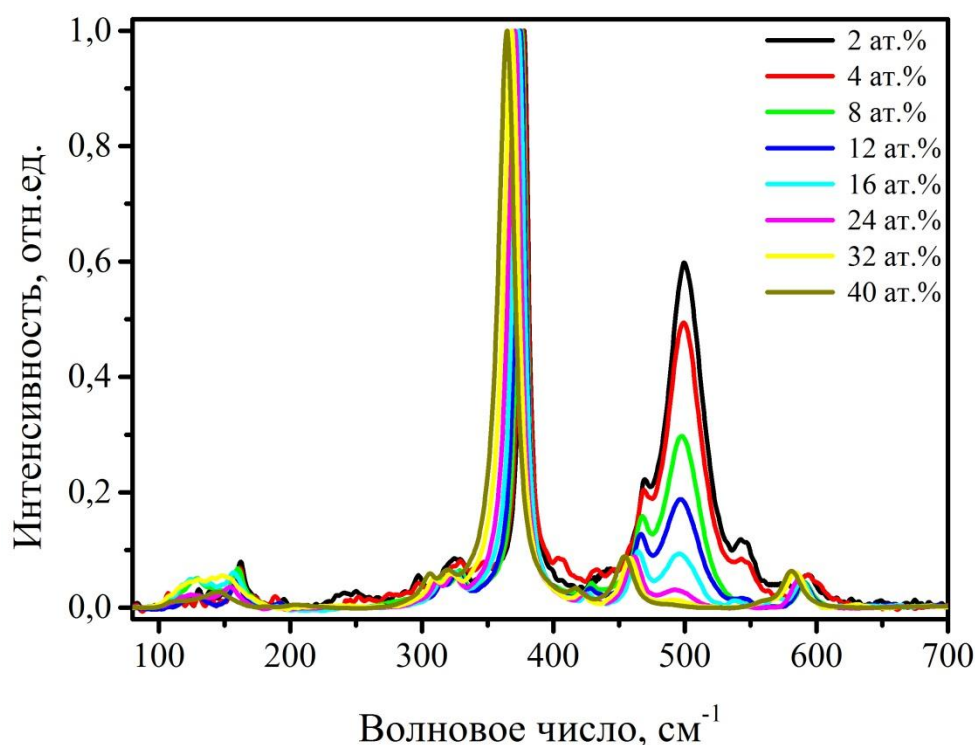


Рисунок 3.22 – Спектр комбинационного рассеяния света концентрационной серии нанокристаллических порошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($C(\text{Eu}^{3+}) = 2\text{--}40$ ат.%)

Согласно теории групп в кубической фазе Y_2O_3 с пространственной группой $\text{Ia}\bar{3}$ должно быть 22 моды колебаний активных в комбинационном рассеянии [117]:

$$\Gamma^{\text{RS}} = 4A_g + 4E_g + 14F_g \quad (3.5)$$

Наиболее интенсивное колебание с максимумом около 370 см^{-1} относится к моде $A_g + F_g$. Высокая интенсивность данной полосы по сравнению с другими указывает на большое изменение поляризуемости при данном колебании. Также в спектре наблюдается слабоинтенсивная полоса с максимумом около 590 см^{-1} , которая соответствует моде F_g . Особый интерес представляет линия с максимумом около 500 см^{-1} , так как она довольно редко наблюдается в спектре комбинационного рассеяния образцов оксида иттрия, легированных ионами Eu^{3+} . Данную линию обнаружили авторы [118] и связали ее с легированием ионами европия, так как эта линия не наблюдается в спектрах КРС матрицы основы Y_2O_3 . Однако дальнейшего объяснения появления данной линии не было приведено.

Стоит отметить, что новая полоса не соответствует ни одному теоретически рассчитанному колебанию активному в комбинационном рассеянии для кубической фазы Y_2O_3 . Кроме того, ее положение не совпадает с активными колебательными модами для моноклинных кластеров Y_2O_3 и Eu_2O_3 [119–121]. Довольно интересно, что в спектрах комбинационного рассеяния света наночастиц Y_2O_3 , легированных другими РЗИ (например, Sm^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} или

Er^{3+}) эта полоса не наблюдается [122–124]. Таким образом, можно сделать вывод, что данная полоса действительно связана с участием ионов Eu^{3+} .

Для определения характера наблюдаемой полосы был измерен спектр КРС с использованием в качестве источника излучения лазера с длиной волны 532 нм. Оказалось, что на полученном спектре искомая полоса не наблюдается. Следовательно, линия с максимумом около 500 см^{-1} не является линией КРС, а, скорее всего, соответствует люминесценции ионов Eu^{3+} , расположенных в положениях кристаллической решетки с точечной симметрией C_{3i} . Данное объяснение также подтверждает наблюдаемое уменьшение интенсивности этой полосы с увеличением концентрации легирования образца.

Как и в предыдущих образцах, концентрация легирования также оказывает влияние на положение линий комбинационного рассеяния. При увеличении содержания ионов Eu^{3+} наблюдается красное смещение пиков. Сдвиг объясняется изменениями эффективной массы и эффективного потенциала при замещении ионов иттрия на ионы европия [109,125]. Было обнаружено, что замещение 40 ат.% ионов Y^{3+} (89 а.е.м., 36 электронов) ионами Eu^{3+} (152 а.е.м., 60 электронов) приводит к сдвигу наиболее интенсивной линии КРС на 13 см^{-1} .

Люминесцентные свойства

На рисунке 3.23 приведен спектр люминесценции нанокристаллического порошка $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 12 ат.%. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение с длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=265\text{ нм}$. Спектр люминесценции состоит из узких полос характерных для ионов редкоземельных металлов. В элементарной ячейке кубического Y_2O_3 есть 32 иона иттрия, которые могут быть замещены другими редкоземельными ионами. Из них 8 занимают центральносимметричное положение (симметрия C_{3i}), а остальные 24 обладают более низкой симметрией C_2 [126]. Таким образом, ионы европия могут оказаться в одном из двух неэквивалентных положений, что приводит к различию в спектрах люминесценции.

Электрические дипольные переходы являются запрещенными для люминесцентных центров, находящихся в центральносимметричных положениях в кристаллической решетке, так как начальный и конечный уровни имеют одинаковую четность. В данном случае разрешенными является только магнитные дипольные переходы. Для люминесцентных центров без инверсионной симметрии за счет влияния кристаллического поля к волновым функциям начального и конечного состояний примешиваются состояния с противоположными четностями, что приводит к возможности осуществления электрических дипольных переходов [82,127]. Таким образом, для ионов Eu^{3+} с симметрией C_{3i} возможны только магнитные дипольные переходы. В то время как в случае ионов Eu^{3+} с симметрией C_2 электрические дипольные переходы также являются разрешенными [128].

Все линии в спектре люминесценции соответствуют переходам с возбужденного уровня 5D_0 на штатковски расщепленные подуровни нижнего уровня 7F_J ($J=0-4$). Самым интенсивным является вынужденный электрический дипольный переход $^5D_0-^7F_2$ с максимумом на длине волны 610.2 нм. Как уже было написано выше, данный переход возможен только в ионах Eu^{3+} , находящихся в положениях с симметрией C_2 . Магнитный дипольный переход $^5D_0-^7F_1$ осуществим для всех ионов Eu^{3+} независимо от их точечной симметрии. Положение максимума перехода для ионов с симметрией C_{3i} – 581.2 нм, а для симметрии C_2 – 586.2, 592 и 598.6 нм. Менее интенсивные линии в спектре соответствуют переходам $^5D_0-^7F_0$ (579.2 нм), $^5D_0-^7F_3$ (647–665 нм) и $^5D_0-^7F_4$ (683–695; 700–715 нм). Кроме того, в спектре присутствует слабоинтенсивный переход с более высокого возбужденного уровня 5D_1 : $^5D_1-^7F_1$ (532.2 и 537 нм).

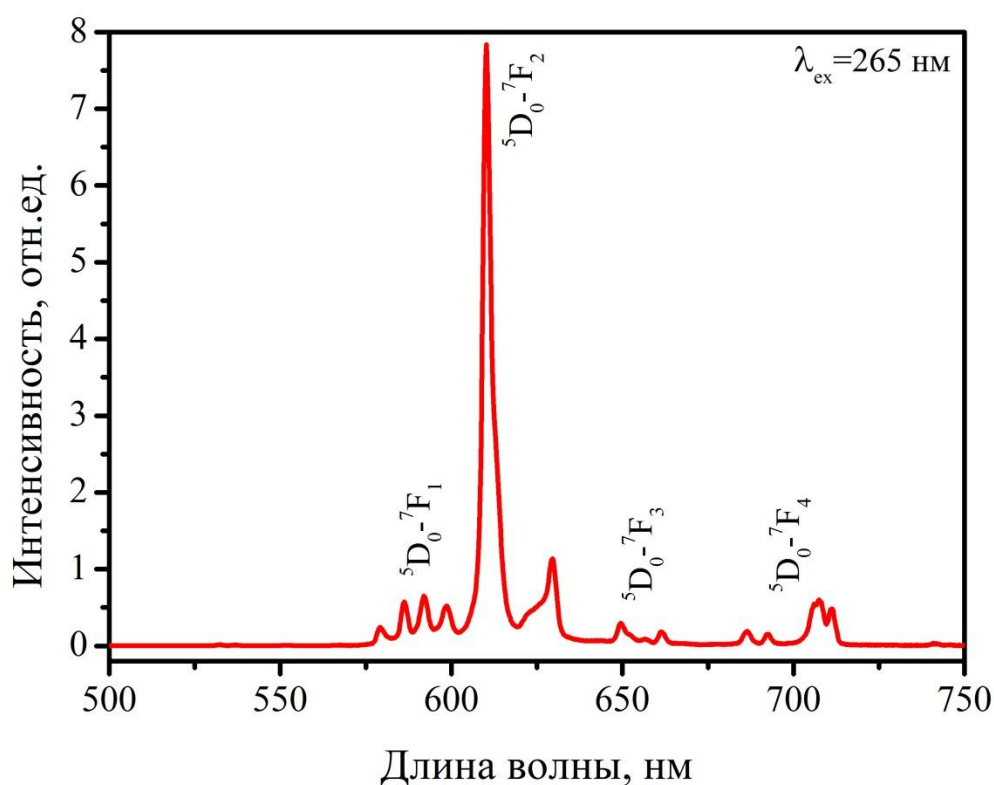


Рисунок 3.23 – Спектр люминесценции нанокристаллического порошка $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 12 ат.%, ($\lambda_{ex}=265$ нм).

Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивного перехода $^5D_0-^7F_2$ (610.2 нм) нанопорошка $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 12 ат.% представлен на рисунке 3.24. Измерения проводились в спектральном диапазоне 260–600 нм. Спектр возбуждения люминесценции состоит из интенсивной широкой линии и слабых узких линий в длинноволновой области спектра. Широкая полоса связана с переносом заряда между ионами Eu^{3+} и O^{2-} (СТ), а слабые полосы соответствуют f–f переходам внутри ионов европия [80,128]. Наиболее интенсивной из

длинноволновых является полоса с максимумом на длине волны 393.5 нм, соответствующая переходу ${}^7F_0-{}^5L_6$. Кроме него, в спектре наблюдаются следующие переходы: ${}^7F_0-{}^5L_8$ (322 нм), ${}^7F_0-{}^5D_4$ (363 нм), ${}^7F_0-{}^5L_7$ (381.5 нм), ${}^7F_0-{}^5D_3$ (416 нм), ${}^7F_0-{}^5D_2$ (466.5 нм), ${}^7F_0-{}^5D_1$ (533 нм) и ${}^7F_1-{}^5D_0$ (587 нм).

Нужно отметить, что эффективность возбуждения люминесценции намного выше (вплоть до 500 раз) при использовании переноса заряда Eu–O.

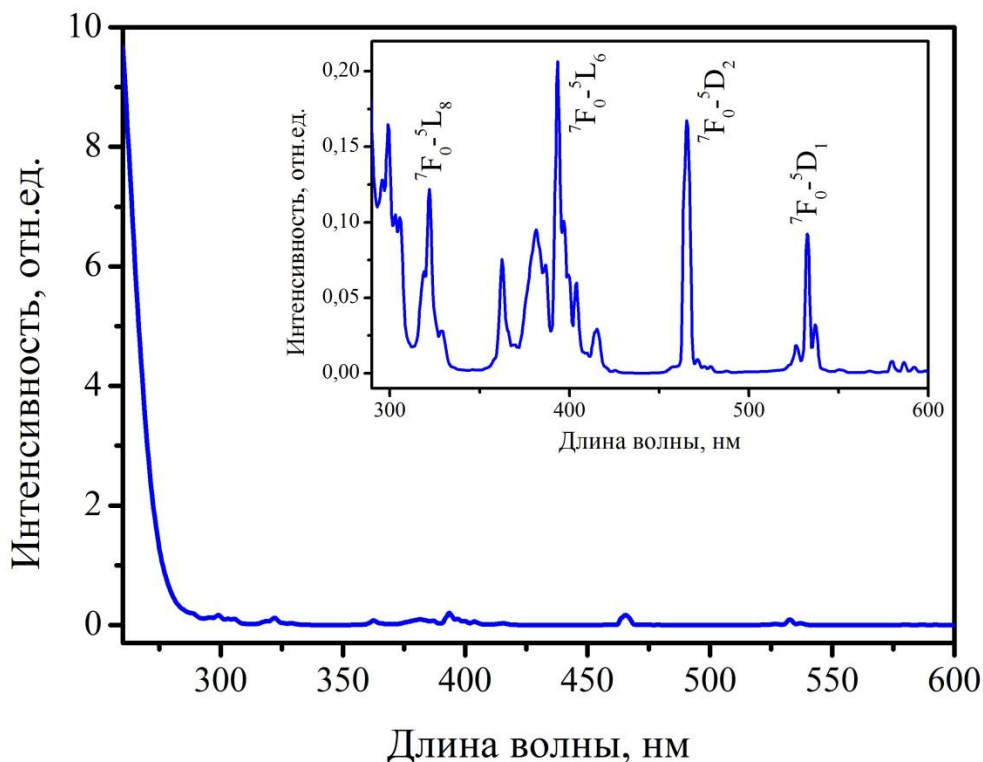


Рисунок 3.24 – Спектр возбуждения люминесценции нанокристаллического порошка $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 12 ат.%. ($\lambda_{em}=610.2$ нм)

Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ изучалась при различных длинах волн возбуждающего излучения. Интенсивность люминесценции регистрировалась на длине волны $\lambda_{em}=610.2$ нм (переход ${}^5D_0-{}^7F_2$).

Для возбуждения люминесценции использовались следующие длины волн: $\lambda_{ex}=300$ нм (рисунок 3.25а) и $\lambda_{ex}=393.5$ нм (рисунок 3.25б). В обоих случаях вплоть до замещения 12 ат.% ионов иттрия интенсивность люминесценции росла при увеличении концентрации легирования, а затем наблюдалось концентрационное тушение люминесценции. Таким образом, было определено, что оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} в нанопорошках Y_2O_3 не зависит от способа возбуждения люминесценции и равна 12 ат.%.

Известно, что при высоких концентрациях легирования увеличивается вероятность образования нелюминесцирующих агрегатов, в которых ионы-активаторы могут выступать в

качестве тушителей. Было также показано, что оптимальная концентрация легирования может зависеть от большого числа различных факторов, например, от размера кристаллитов, способа синтеза, площади поверхности наночастиц и т.д. [129]. Зависимость оптимальной концентрации легирования от размера наночастиц изучалась Жангом [130]. Было обнаружено, что оптимальная концентрация для образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ с частицами размером 3000 нм, 40 нм и 5 нм равна 6 ат.%, 13 ат.% и 18 ат.% соответственно. В нашем исследовании оптимальная концентрация была определена как 12 ат.%, что совпадает с оптимальной концентрацией для нанокристаллических порошков с аналогичными размерами частиц, полученных методом соосаждения [80].

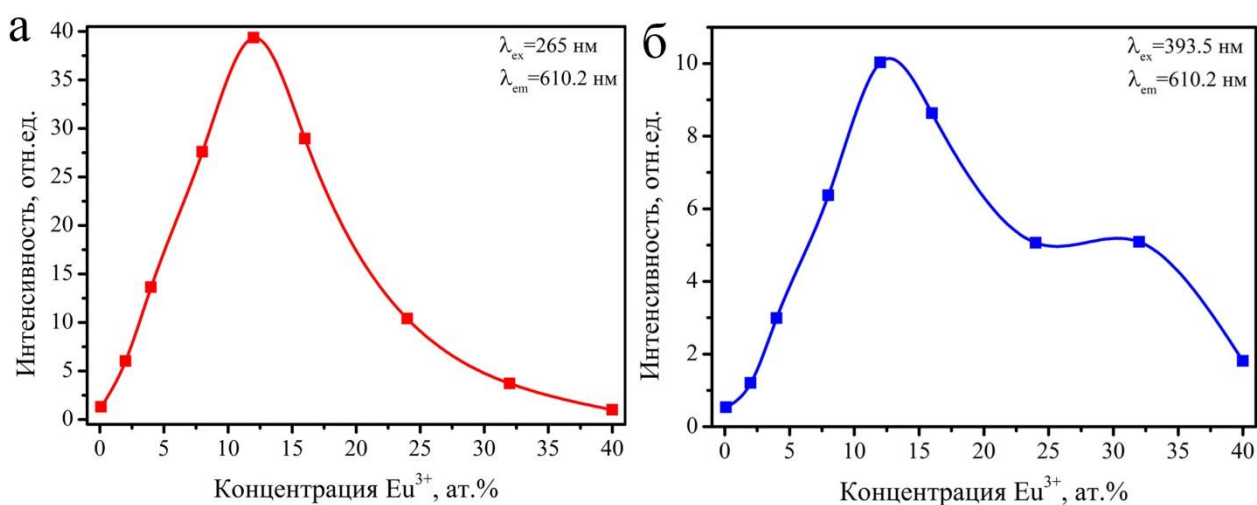


Рисунок 3.25 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ при длине волны возбуждения а) $\lambda_{ex}=265$ нм, б) $\lambda_{ex}=393.5$ нм

Для более детального изучения влияния длины волны возбуждения на люминесцентные свойства нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ для всей концентрационной серии были измерены спектры люминесценции. В качестве возбуждения использовались 4 различные длины волны: (1) $\lambda_{ex}=265$ нм (СТ); (2) $\lambda_{ex}=322$ нм (Eu^{3+} , ${}^7F_0-{}^5L_8$); (3) $\lambda_{ex}=393.5$ нм (Eu^{3+} , ${}^7F_0-{}^5L_6$); (4) $\lambda_{ex}=465$ нм (Eu^{3+} , ${}^7F_0-{}^5D_2$). Нормированные спектры люминесценции приведены на рисунке 3.26. Видно, что при использовании в качестве возбуждающего излучения $\lambda_{ex}=265$ нм и 465 нм форма спектра люминесценции не изменяется при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} . Однако, в случае возбуждения $\lambda_{ex}=322$ нм и 393.5 нм увеличение количества ионов европия приводит к значительным изменениям формы спектра. Например, в области 620 нм проявляется плечо вынужденного электрического дипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Кроме того, резко возрастает интенсивность очень слабой линии с максимумом около 699 нм. Следует отметить, что при использовании других длины волн возбуждения нормированная интенсивность этой линии не зависит от степени легирования образца $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

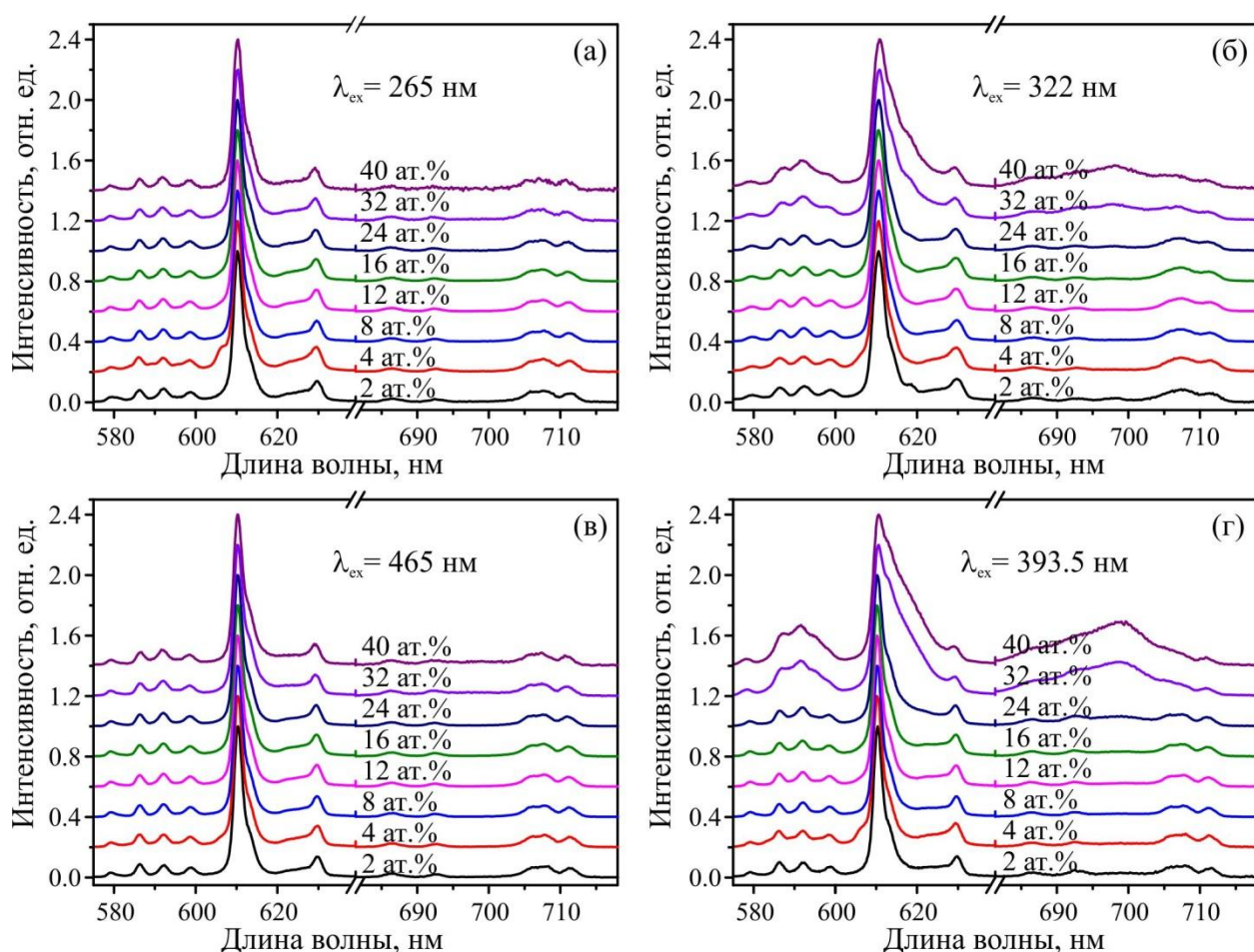


Рисунок 3.26 – Концентрационные зависимости спектров люминесценции нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при разных длинах волн возбуждения а) $\lambda_{\text{ex}}=265$ нм, б) $\lambda_{\text{ex}}=322$ нм, в) $\lambda_{\text{ex}}=465$ нм, г) $\lambda_{\text{ex}}=393.5$ нм

В дополнение к стационарным измерениям, важная информация о люминесцентных свойствах синтезированных нанокристаллических порошков может быть получена также из временных измерений люминесценции. На рисунке 3.27 представлены спектры люминесценции образцов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2, 12 и 40 ат.% и показаны длины волн тех спектральных линий, на которых были измерены кривые затухания люминесценции. Все эти линии относятся к переходам с метастабильного возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на нижние уровни.

Времена жизни уровня европия $^5\text{D}_0$, измеренные на различных переходах приведены в таблице 3.3. Анализируя результаты, полученные для нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2 и 12 ат.%, можно сделать вывод, что существует два довольно сильно различающихся значения наблюдаемых времен жизни уровня $^5\text{D}_0$ для одного и того же образца. Известно, что люминесцирующие центры, занимающие положения в кристаллической решетке с различной точечной симметрией, имеют разные времена жизни [128]. Таким образом, наличие двух различных времен жизни можно объяснить наличием различных положений ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке. Измеренные времена жизни на всех спектральных линиях кроме

линии с максимумом около 699 нм имеют близкие значения. Таким образом, данные полосы можно отнести к люминесценции ионов европия, которые равномерно замещают ионы иттрия в кристаллической решетке. Спектральная линия 699 нм может быть приписана излучению ионов Eu^{3+} , расположенных в дефектных положениях кристаллической решетки.

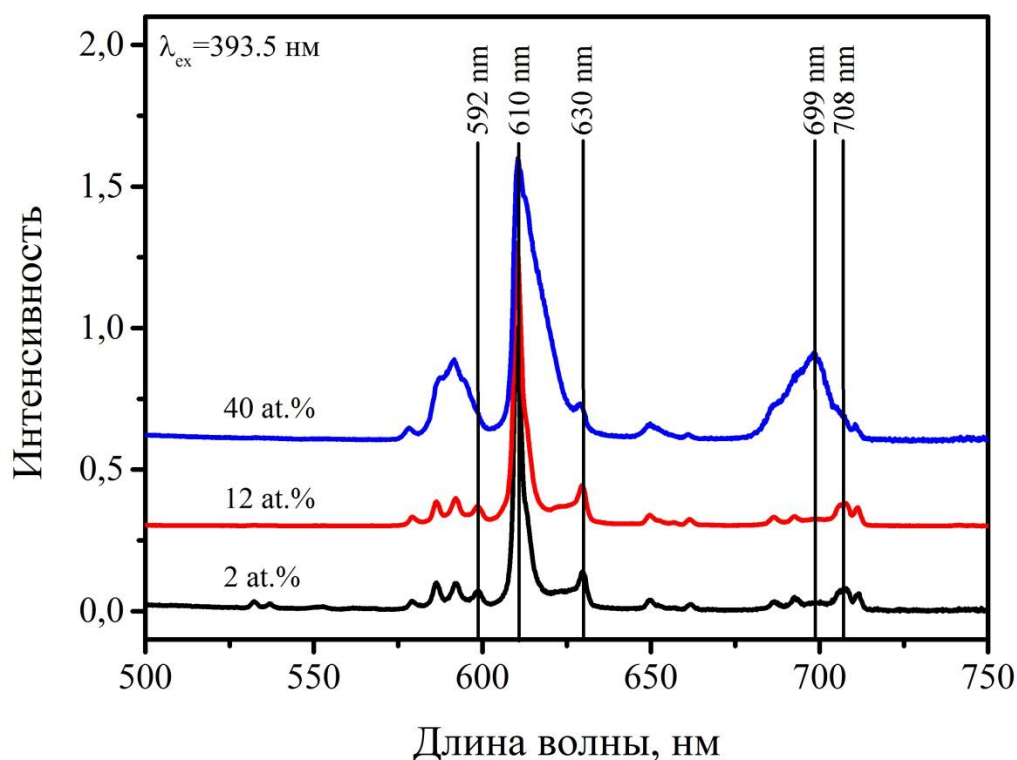


Рисунок 3.27 – Спектры люминесценции нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ с положениями переходов, на которых измерялись времена жизни уровня $^5\text{D}_0$

Таблица 3.3 – Времена жизни уровня $^5\text{D}_0$, измеренные на различных переходах для нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2, 12 и 40 ат.%

Длина волны, нм	Время жизни, мс		
	2 ат.%	12 ат.%	40 ат.%
592	1.29	0.90	0.22
610	1.34	0.91	0.15
630	1.26	0.99	0.14
699	0.36	0.32	0.23
708	1.22	0.90	–

В данной работе была изучена зависимость времени жизни уровня $^5\text{D}_0$ в ионах европия, занимающих как нормальное, так и дефектное положение в кристаллической решетке, от концентрации легирования образцов. Для возбуждения люминесценции в обоих случаях использовалось излучение с длиной волны 393.5 нм. Концентрационная серия кривых

затухания люминесценции ионов европия, занимающих нормальное положение в кристаллической решетке, представлена на рисунке 3.28а. Кинетика люминесценции измерялась для наиболее интенсивной полосы, соответствующей вынужденному электрическому дипольному переходу $^5D_0-^7F_2$ (610.2 нм), то есть люминесцирующими центрами были ионы Eu^{3+} с точечной симметрией C_2 . Экспериментальные кривые для образцов с концентрацией легирования до 16 ат.% были аппроксимированы одноэкспоненциальной зависимостью. Однако при больших концентрациях ионов европия кривая затухания имеет неэкспоненциальный характер и для аппроксимации требуются две экспоненты. Изменение формы кривой можно объяснить увеличением количества ионов Eu^{3+} , находящихся на поверхности наночастиц. Так как времена жизни люминесцирующих центров на поверхности и внутри наночастицы различаются, то наблюдаемая кривая становится неэкспоненциальной.

Для сравнения наблюдаемых времен жизни во всей концентрационной серии $Y_2O_3:Eu^{3+}$ в случае аппроксимации двумя экспонентами считалось эффективное время жизни [131,132]:

$$\tau_{av} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (3.6)$$

где A_1 , τ_1 – параметры аппроксимации одной экспоненты, A_2 , τ_2 – параметры аппроксимации второй экспоненты.

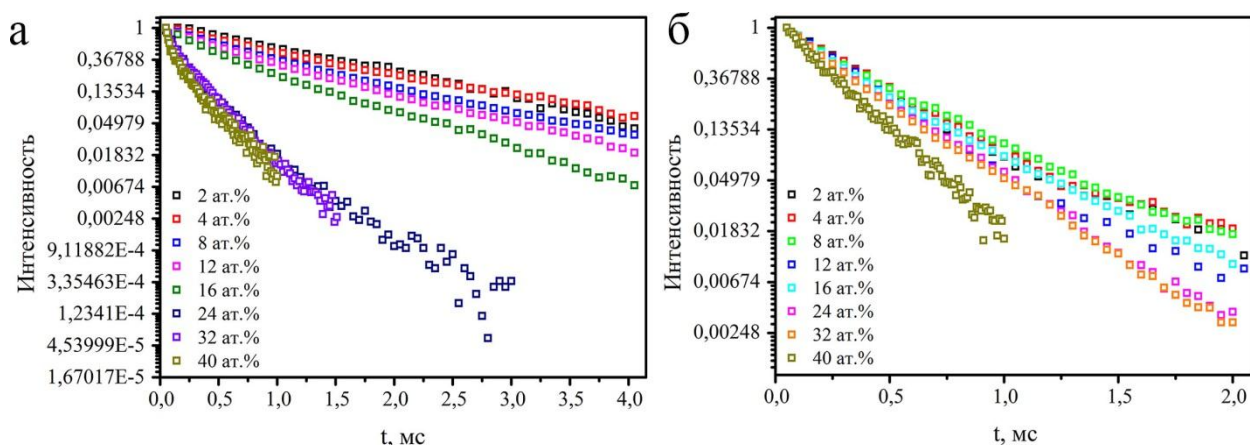


Рисунок 3.28 – Кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} , занимающих нормальные (а) и дефектные (б) положения в кристаллической решетке Y_2O_3

Концентрационная серия кривых затухания люминесценции ионов европия, занимающих дефектное положение в кристаллической решетке, представлена на рисунке 3.28б. Зависимость интенсивности люминесценции от времени измерялась на длине волны 699 нм.

Зависимость наблюдаемых времен жизни уровня 5D_0 в ионах Eu^{3+} , занимающих различные положения в кристаллической решетке Y_2O_3 , приведена на рисунке 3.29. Как видно из рисунка для ионов, находящихся в нормальных положениях ($\lambda_{em}=610.2$ нм), концентрационная зависимость состоит из двух различных участков. На первом участке

увеличение концентрации легирования вплоть до 24 ат.% приводит к значительному уменьшению наблюдаемого времени жизни (от 1.31 мс до 0.23 мс). Дальнейший рост количества ионов европия приводит лишь к плавному уменьшению времени жизни.

По сравнению с люминесцентными центрами с точечной симметрией C_2 изменение концентрации легирования довольно слабо влияет на времена жизни ионов, занимающих дефектные положения в кристаллической решетке ($\lambda_{em}=699$ нм). Стоит отметить, что при достижении концентрации легирования 24 ат.% времена жизни уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} , находящихся в различных положениях, становятся практически одинаковыми.

Для объяснения данного факта необходимо рассмотреть относительные положения люминесцирующих центров в решетке при различных концентрациях легирования. При маленьком уровне легирования расстояние между ионами Eu^{3+} достаточно велико, поэтому нет практически никакого взаимодействия между ионами, занимающими различные (нормальные и дефектные) позиции. При увеличении концентрации легирования расстояние между ионами становится меньше и, таким образом, растет вероятность переноса энергии между центрами, находящимися в различных положениях.

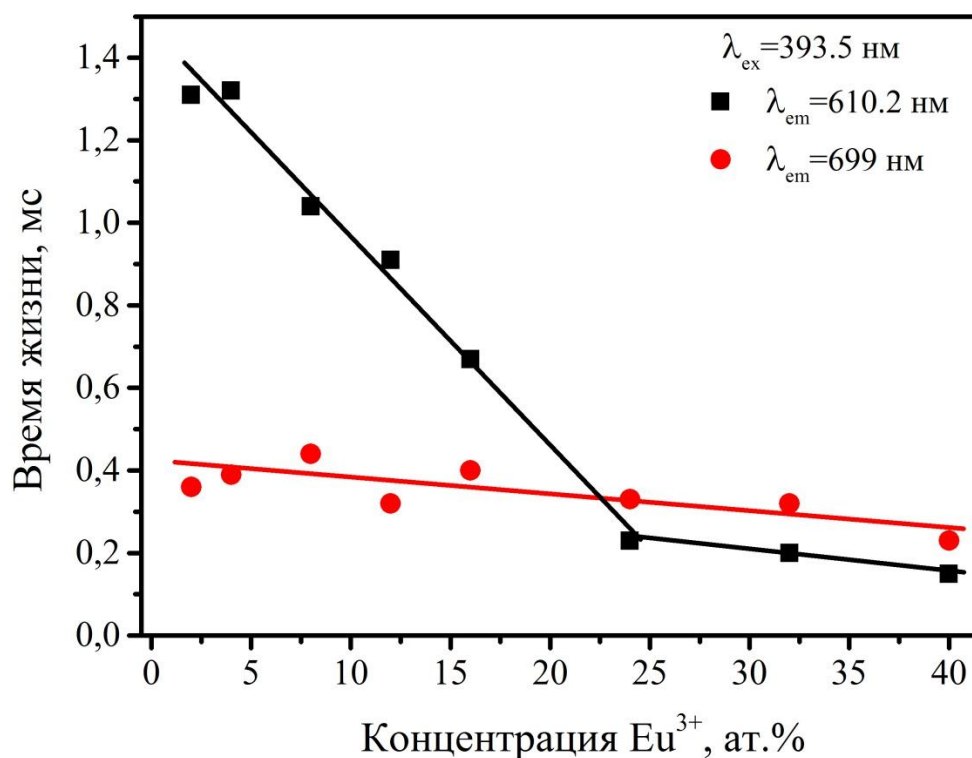


Рисунок 3.29 – Зависимость времени жизни уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} , занимающих различные положения в кристаллической решетке Y_2O_3 , от концентрации легирования

Для более подробного изучения взаимодействия ионов Eu^{3+} , находящихся в различных положениях кристаллической решетки, изучались спектры возбуждения люминесценции для линий с максимумами 610.2 нм, 699 нм и 711 нм. Полосы 610.2 и 711 нм относятся к ионам,

занимающим нормальные положения, а линия 699 нм – к ионам в дефектных положениях. Используя спектры возбуждения люминесценции, для вышеупомянутых полос было посчитано отношение интегральных интенсивностей (k) переходов ${}^7F_0-{}^5L_6$ (393.5 нм) и ${}^7F_0-{}^5D_2$ (465 нм) при различных концентрациях легирования (рисунок 3.30). Видно, что для линий 610.2 и 711 нм посчитанное отношение не зависит от концентрации ионов европия, однако в случае линии 699 нм концентрационная зависимость состоит из двух участков. При концентрации легирования до 16 ат.% отношение k остается постоянным, но его значение примерно в 4 раза больше, чем для линий 610.2 и 711 нм. В области высоких концентраций легирования наблюдается линейная зависимость между рассчитанным отношением и количеством ионов европия.

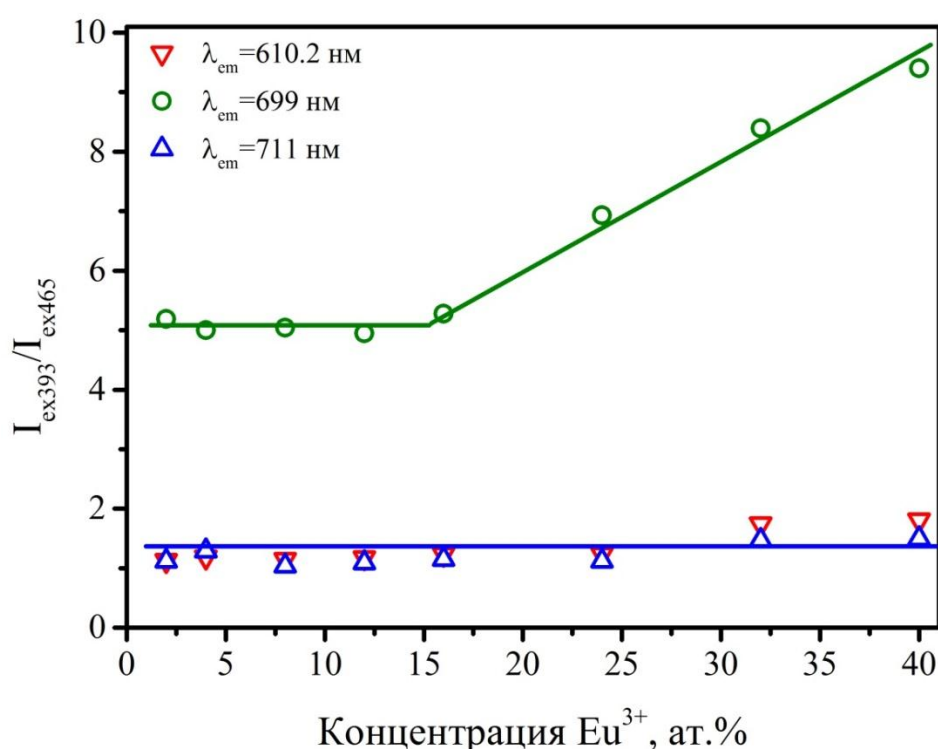


Рисунок 3.30 – Концентрационная зависимость отношения интегральных интенсивностей переходов ${}^7F_0-{}^5L_6$ и ${}^7F_0-{}^5D_2$

Рост величины отношения интегральных интенсивностей k говорит об увеличении эффективности возбуждения люминесценции «дефектных» ионов Eu^{3+} с помощью излучения $\lambda_{\text{ex}}=393.5$ нм по сравнению с $\lambda_{\text{ex}}=465$ нм. Стоит отметить, что обе используемые длины волны возбуждают ионы европия, находящиеся в нормальном положении в кристаллической решетке.

Как уже упоминалось выше, увеличение концентрации легирования приводит к уменьшению расстояния между ионами Eu^{3+} . Таким образом, вероятность передачи энергии между ионами Eu^{3+} , которые занимают нормальные и дефектные положения в кристаллической решетке, увеличивается. Хорошо известно, что положение энергетических уровней может

немного меняться в зависимости от кристаллического поля окружения. Схема уровней для ионов европия в нормальных и дефектных положениях представлена на рисунке 3.31. На основании спектров люминесценции (рисунок 3.26), можно заключить, что энергетические уровни «дефектных» ионов Eu^{3+} расположены ниже по сравнению с ионами Eu^{3+} , занимающими нормальные положения в решетке. Таким образом, вероятность передачи энергии от «нормальных» к «дефектным» люминесцирующим центрам намного выше, чем вероятность обратного процесса. Процесс передачи энергии от «нормальных» ионов к «дефектным» происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия по механизму Ферстера, поэтому его вероятность зависит от степени перекрывания энергетических уровней. Следовательно, передача энергии для широкой полосы возбуждения, соответствующей переходу ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ (393.5 нм) гораздо эффективнее, чем для узкой полосы, соответствующей переходу ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ (465 нм). Таким образом, увеличение вероятности передачи энергии к «дефектным» ионам европия приводит к увеличению величины k .

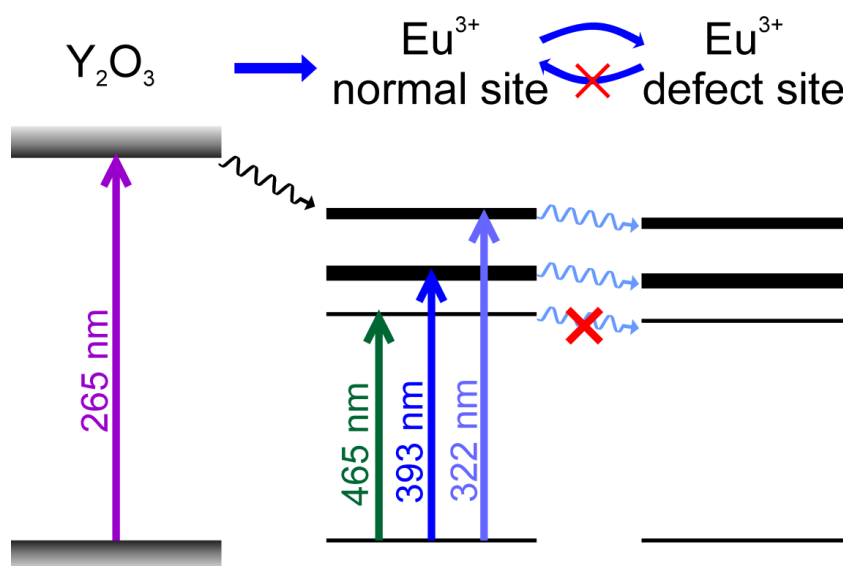


Рисунок 3.31 – Схема энергетических уровней «нормальных» и «дефектных» ионов Eu^{3+} и возможные процессы передачи энергии

Для вычисления вероятностей излучательных и безызлучательных процессов, а также квантовой эффективности образцов концентрационной серии $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ применялась теория интенсивностей 4f–4f переходов. Вычисления были проведены с использованием спектров люминесценции, полученных при различных длинах волн возбуждающего излучения. Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Зависимость излучательной (A_r), безызлучательной (A_{nr}) и полной (A_{total}) вероятности и квантовой эффективности (η) от концентрации ионов Eu^{3+} в нанопорошках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при различных возбуждающих излучениях.

Концентрация Eu^{3+} , ат.%	A_{total} , с^{-1}	λ_{ex} , нм				λ_{ex} , нм				λ_{ex} , нм			
		265	322	393.5	465	265	322	393.5	465	265	322	393.5	465
		A_r , с^{-1}				A_{nr} , с^{-1}				η , %			
2	763	382	351	365	400	381	412	398	363	50	46	48	52
4	758	342	352	327	387	416	406	431	371	45	46	43	51
8	962	424	408	390	417	537	553	572	545	44	42	41	43
12	1099	417	408	383	419	682	691	715	680	38	37	35	38
16	1493	421	413	378	422	1072	1080	1115	1071	28	28	25	28
24	4348	416	394	363	409	3931	3953	3984	3939	10	9	8	9
32	5000	402	343	318	387	4598	4657	4682	4613	8	7	6	8
40	6667	413	323	308	369	6254	6344	6358	6298	6	5	5	6

Анализируя вероятность излучательных процессов, можно видеть, что она почти не изменяется с увеличением концентрации легирования. Следует отметить, что вычисленные вероятности излучательных процессов практически одинаковы для всех длин волн возбуждения. Отличия проявляются лишь для возбуждений 322 и 393.5 нм при больших концентрациях ионов европия (32 и 40 ат.%). Было установлено, что при использовании таких длин волн эффективно возбуждается люминесценция ионов Eu^{3+} , находящихся в дефектных положениях. Таким образом, для образцов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 32 и 40 ат.% была рассчитана некоторая смешанная вероятность излучательных процессов для «нормальных» и «дефектных» ионов Eu^{3+} .

Вероятность безызлучательных процессов монотонно увеличивается вместе с концентрацией легирования. Тем не менее, резкое увеличение вероятности ($\sim 3000 \text{ с}^{-1}$) наблюдалось для образца $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 24 ат.%. Следует отметить, что, начиная с этой концентрации легирования, кривая затухания люминесценции становится неэкспоненциальной. Таким образом, можно сделать вывод, что форма кривой изменяется в связи с резким увеличением вероятности безызлучательных процессов.

Принимая во внимание низкую энергию фононов в матрице основы Y_2O_3 ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) и большой энергетический зазор между возбужденным уровнем $^5\text{D}_0$ и ближайшим нижним уровнем, можно утверждать, что многофононная релаксация практически невозможна. Из-за наличия OH^- групп, которые могут быть адсорбированы из атмосферы, нельзя пренебрегать тушением на примесях. Как уже было написано, кооперативные процессы включают миграцию возбуждения между ионами европия (если вовлеченные уровни одинаковы), и кросс-релаксацию (когда вовлеченные уровни различны) [133]. В случае ионов Eu^{3+} уровень $^5\text{D}_0$ не

может участвовать в процессах кросс-релаксации, а уровень 5D_1 может. Тем не менее, оба уровня могут быть задействованы в процессе миграции возбуждения.

Из всех возможных безызлучательных процессов только миграция зависит от концентрации легирования образца. Следовательно, увеличение вероятности безызлучательных процессов, скорее всего, связано с ростом эффективности передачи энергии и последующим тушением на примесях.

Вычисленные значения квантовой эффективности не зависят от длины волны возбуждения. Одинаковые значения вероятности излучательных процессов и рост вероятности безызлучательных процессов приводят к снижению квантовой эффективности с увеличением количества ионов Eu^{3+} . Было обнаружено, что квантовый выход уровня 5D_0 концентрационной серии нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ снизился почти в девять раз с 50% для 2 ат.% замещения до 6% для 40 ат.% замещения.

3.4 Параметры Джадда-Офелта

Для теоретических и практических целей очень важной является возможность сравнения интенсивности люминесценции редкоземельных ионов в различных матрицах. Существенный прогресс в количественном описании интенсивности спектральных полос люминесценции кристаллов и стёкол, активированных ионами редкоземельных металлов, был достигнут в работах Джадда и Офелта [14,82]. Наиболее широкое распространение для описания экспериментальных данных получило соотношение для силы осциллятора спектральной полосы, включающей все переходы $S, L, J \rightarrow S', L', J'$ [134]:

$$f(S, L, J \rightarrow S', L', J') = \frac{C}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle J || U^{\lambda} || J' \rangle|^2, \quad (3.7)$$

где $C = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n}$. $|\langle J || U^{\lambda} || J' \rangle|^2$ – квадрат «приведённых матричных элементов», который сравнительно слабо зависит от активируемой матрицы. Он зависит от рассматриваемого редкоземельного иона и от квантовых чисел S, L, J , и S', L', J' . Расчёт приведённых матричных элементов для конкретной матрицы представляет самостоятельное достаточно трудоёмкое исследование, хотя и не представляющее принципиальных трудностей. В настоящее время такие расчёты проведены для всех РЗИ (как правило, для нескольких матриц). Вся информация о зависимости интенсивности спектральных полос от активируемой матрицы содержится в трёх параметрах Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , которые получили наименование «параметров Джадда-Офелта».

Такой способ характеристики интенсивности люминесценции существенно более компактен, чем просто информация о силах осцилляторов отдельных полос, число которых у

разных ионов составляет 8–10. На данный момент имеется много данных, позволяющих считать, что за параметр Ω_2 , с одной стороны, и параметры Ω_4 , Ω_6 с другой стороны, ответственны нечётные возмущения разного происхождения. Хотя природа этой разницы окончательно не установлена, само её существование сомнению не подлежит. Обычно, для каждого иона параметр Ω_2 вносит вклад в интенсивность только одной или двух сверхчувствительных полос.

Измерив интенсивность сверхчувствительной полосы для одного иона, можно прогнозировать интенсивность сверхчувствительной полосы для другого иона в той же матрице.

Сравнение параметров Джадда-Офеля для матриц различного типа позволяет оценить характер и степень влияния внутрикристаллического поля матрицы на спектроскопические характеристики редкоземельных ионов. В настоящее время параметры Джадда-Офеля рассчитаны для большого количества оптических основ и выявлена определенная взаимосвязь параметров Джадда-Офеля и кристаллического поля основы. По литературным данным считается, что параметр Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля и к изменению энергетического зазора между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ состояниями РЗИ. Параметр Ω_6 наиболее чувствителен к изменению электронной плотности $4f$ и $5d$ оболочек. Изменения энергетического зазора между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ состояниями и электронной плотности $4f$ и $5d$ оболочек отражают изменение степени ковалентности связей РЗИ с другими элементами. Параметр Ω_4 изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения.

В рамках данной работы были вычислены параметры Джадда-Офеля для ионов европия в оксидных нанокристаллических порошках различного состава: YAG, YVO₄, Y₂O₃. Расчет проводился на основе экспериментально измеренных спектров люминесценции. В случае нанопорошков YAG:Eu³⁺ при расчете параметров Джадда-Офеля использовались спектры люминесценции, полученные при возбуждении светом с длиной волны 393 нм. Для образцов YVO₄:Eu³⁺ и Y₂O₃:Eu³⁺ было изучено влияние длины волны возбуждения на посчитанные параметры Джадда-Офеля. Необходимо отметить, что из всех изученных матриц только в спектре люминесценции алюмоиттриевого граната, легированного европием, наблюдался слабоинтенсивный переход $^5D_0-^7F_6$. Однако, так как интенсивность данного перехода мала, для всех рассматриваемых образцов были вычислены только значения параметров Ω_2 и Ω_4 . Результаты расчетов приведены в Таблицах 3.5–3.7. Погрешность расчетов не превышает 10%.

Таблица 3.5 – Параметры Джадда-Офеля для концентрационной серии нанопорошков YAG:Eu³⁺

Концентрация ионов Eu ³⁺	$\Omega_2 \cdot 10^{-20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{см}^2$
1	5.43	2.07
4	5.54	2.10
7	5.50	2.09
10	6.10	2.13
12	6.21	2.28
13.3	5.83	2.06
16	6.03	2.23
26.7	6.28	2.24
53.3	9.67	2.85

Таблица 3.6 – Параметры Джадда-Офеля для концентрационной серии нанопорошков YVO₄:Eu³⁺

Концентрация ионов Eu ³⁺	$\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ нм}$	
	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{см}^2$	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{см}^2$
1	5.26	3.83	5.13	3.76
2	5.22	3.83	5.14	3.72
4	5.24	3.80	5.15	3.74
6	5.28	3.81	5.14	3.74
8	5.33	3.88	5.21	3.82
10	5.23	3.81	5.16	3.78
12	5.25	3.81	5.17	3.86
16	5.31	3.90	5.22	3.92
20	5.23	3.88	5.17	3.89
30	5.31	3.92	5.21	3.95

Таблица 3.7 – Параметры Джадда-Офеля для концентрационной серии нанопорошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Концентрация ионов Eu^{3+}	$\lambda_{ex}=265$ нм		$\lambda_{ex}=322$ нм		$\lambda_{ex}=393.5$ нм		$\lambda_{ex}=465$ нм	
	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_2 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-19}, \text{ см}^2$
2	3.90	1.44	3.48	1.44	3.48	1.83	4.10	1.53
4	3.42	1.27	3.42	1.55	3.12	1.48	3.94	1.49
8	4.43	1.54	4.14	1.68	3.86	1.76	4.31	1.57
12	4.34	1.52	4.14	1.67	3.78	1.73	4.32	1.60
16	4.38	1.55	4.18	1.72	3.65	1.83	4.35	1.65
24	4.33	1.51	3.88	1.84	3.31	2.14	4.19	1.60
32	4.09	1.59	3.04	2.12	2.53	2.48	3.80	1.79
40	4.17	1.78	2.67	2.32	2.34	2.59	3.56	1.77

Анализируя получившиеся результаты, можно сделать вывод, что вплоть до довольно высокого уровня легирования (около 30 ат.%) параметры Ω_2 и Ω_4 практически не зависят от количества ионов европия в образце. Однако при больших концентрациях РЗИ наблюдается отличие параметров Ω_2 и Ω_4 от слаболегированных образцов. Причем, для образца $YAG:Eu^{3+}$ 53.3 ат.% зафиксирован рост величин Ω_2 и Ω_4 , а в образцах $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 32 и 40 ат.% для параметров Ω_2 и Ω_4 характерна разнонаправленная динамика. Необходимо подчеркнуть, что в образцах $Y_2O_3:Eu^{3+}$ значения параметров Джадда-Офеля зависят от длины волны возбуждения, что объясняется наличием нормального и дефектного положения ионов европия в кристаллической решетке.

Из всех рассмотренных матриц основы наибольшее значение параметра Ω_2 наблюдалось у YVO_4 . Этот факт позволяет сделать предположение о том, что для данной матрицы характерна большая асимметрия кристаллического поля и меньший энергетический зазор между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями, чем для матриц YAG и Y_2O_3 . Таким образом, в ванадатах иттрия наблюдается большее смешение состояний с различной четностью, что должно приводить к большим вероятностям вынужденных электрических дипольных переходов в редкоземельных ионах.

3.5 Коэффициент асимметрии

Как уже обсуждалось выше, окружение люминесцирующего центра может влиять на положение и интенсивность линий излучения. Исследование окружения ионов является отдельной довольно сложной задачей. Однако благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам ионы Eu^{3+} могут выступать в роли структурных проб.

В спектре люминесценции ионов Eu^{3+} присутствует вынужденный электрический дипольный переход ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$, который является сверхчувствительным. Согласно модели поляризации диполей лиганда интенсивность данного перехода пропорциональна квадрату поляризуемости [135]. В спектре люминесценции ионов Eu^{3+} есть также магнитный дипольный переход ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$, который хоть и является запрещенным с точки зрения правил отбора по орбитальному и спиновому квантовому числу, но разрешен с точки зрения четности. Интенсивность данного перехода практически не зависит от точечной симметрии люминесцирующего центра и от его окружения.

Для характеристики локального окружения люминесцирующих ионов используют коэффициент асимметрии (R_{21}). По определению он равен отношению интегральных интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$.

$$R_{21} = \frac{I({}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2)}{I({}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1)}, \quad (3.8)$$

Коэффициент асимметрии является мерой нарушения симметрии относительно центральносимметричного положения иона Eu^{3+} в матрице. Чем больше величина этого отношения, тем менее симметрично окружение иона европия в данной матрице.

Вообще говоря, нельзя только по сравнению коэффициентов асимметрии для различных матриц основы делать выводы о степени нарушения симметрии относительно центральносимметричного положения иона Eu^{3+} . Величина R_{21} может быть как очень малой, так и большой в зависимости не только от кристаллографической, но и от спектроскопической точечной симметрии ионов Eu^{3+} [16]. Возможны ситуации, когда в образце с более высокой точечной симметрией (C_{4v} , $\text{NaGdTiO}_4\text{:Eu}^{3+}$) коэффициент асимметрии выше, чем у менее симметричного образца (C_i , $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$) [136,137].

Несмотря на вышесказанное, сравнение коэффициентов асимметрии образцов с одинаковой матрицей основы, но различающихся условиями синтеза, позволяет сделать вывод о влиянии варьируемого параметра на локальное окружение. Таким варьируемым параметром может быть, например температура отжига или концентрация легирования.

В данной работе изучалось влияние концентрации ионов европия на симметрию локального окружения люминесцирующих центров.

Коэффициенты асимметрии были посчитаны для концентрационной серии нанокристаллических образцов YAG:Eu^{3+} . Для расчета интегральных интенсивностей переходов использовались спектры люминесценции, полученные при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=393.5$ нм. Из спектров излучения нанопорошков YAG:Eu^{3+} были определены границы переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ (585–600 нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ (603–613 и 622–636 нм). Полученные коэффициенты асимметрии представлены на рисунке 3.32.

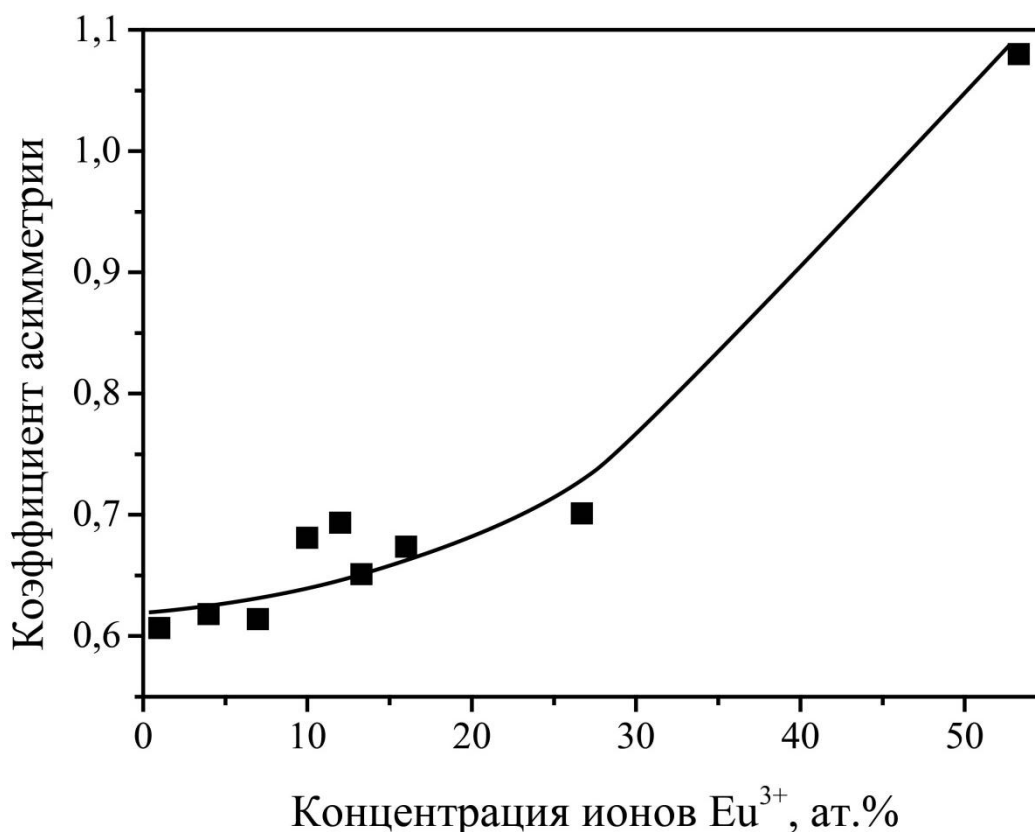


Рисунок 3.32 – Коэффициенты асимметрии концентрационной серии нанопорошков YAG:Eu^{3+}

Значения коэффициента асимметрии достаточно малы, что говорит о преобладании в спектре люминесценции магнитного дипольного перехода. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при увеличении концентрации легирования до 26,7 ат.% коэффициент асимметрии растет несильно (0,6–0,7). Это значит, что замещение ионов иттрия на ионы европия практически не отражается на локальном окружении. Однако, при значительном увеличении количества ионов европия (53,3 ат.%) коэффициент асимметрии возрастает до 1,1. Возможно, этот рост связан с увеличением количества ионов Eu^{3+} , находящихся в положениях без инверсионной симметрии на поверхности наночастиц [138].

Изучение зависимости коэффициента асимметрии от концентрации легирования проводилось также для серии нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$. Исследование спектров возбуждения люминесценции данных образцов (раздел 3.2) выявило существование двух различных механизмов возбуждения люминесценции. При использовании возбуждения

$\lambda_{\text{ex}}=300$ нм происходит поглощение излучения матрицей основы YVO_4 с дальнейшей передачей энергии возбуждения люминесцирующим центрам. Поглощение возбуждения $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм приводит к переходам электронов внутри 4f-оболочки ионов Eu^{3+} , то есть к непосредственному возбуждению люминесцентных центров.

Коэффициенты асимметрии были посчитаны при использовании различных механизмов возбуждения. Таким образом, было проверено влияние длины волны возбуждения на параметр, характеризующий локальную симметрию окружения. Для расчетов спектральные границы переходов $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ принимались соответственно 588–599 нм и 611–628 нм. Концентрационная зависимость полученных коэффициентов асимметрии приведена на рисунке 3.33.

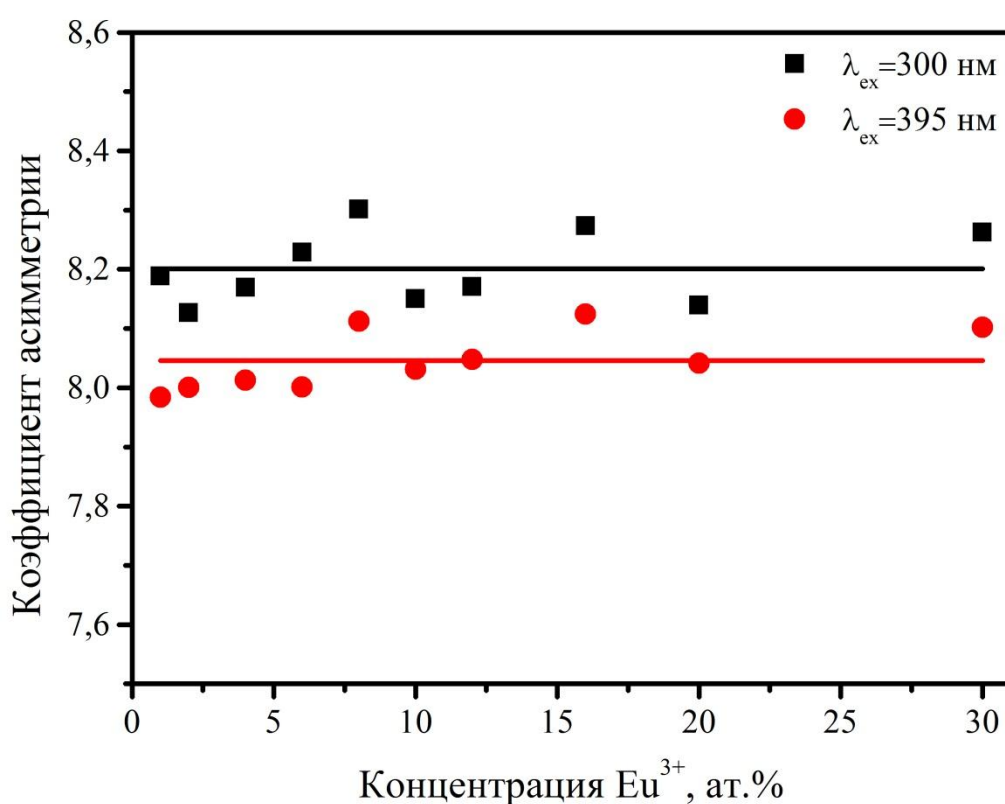


Рисунок 3.33 – Коэффициенты асимметрии концентрационной серии нанопорошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при различных длинах волн возбуждения

Из рисунка 3.33 видно, что коэффициент асимметрии не меняется при увеличении концентрации легирования. Значения коэффициентов асимметрии, вычисленных для различных длин волн возбуждения, также очень близки. Следовательно, можно сделать вывод, что при наличии люминесцентных центров одного типа коэффициент асимметрии не зависит от механизма возбуждения люминесценции.

Величина полученных коэффициентов асимметрии (около 8.1) свидетельствует о доминировании вынужденного электрического дипольного перехода в спектре люминесценции нанопорошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Изучение поведения коэффициента асимметрии при изменении концентрации легирования в матрице Y_2O_3 представлено ниже. Из проведенных ранее исследований известно, что при легировании матрицы Y_2O_3 европий может находиться не только в нормальных положениях (т.е. замещать ионы иттрия в кристаллической решетке), но и в дефектных положениях. Существование именно дефектных положений, а не положений, соответствующих какой-либо другой фазе, подтверждается рентгенодифракционным анализом, так как он показывает наличие только одной кубической фазы Y_2O_3 независимо от концентрации легирования.

Результаты расчета коэффициента асимметрии для концентрационной серии образцов нанокристаллических порошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ представлены на рисунке 3.34. Коэффициент асимметрии рассчитывался с использованием спектров люминесценции, полученных при различных длинах волн возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}}=265$ нм, 322 нм, 393.5 нм, 465 нм).

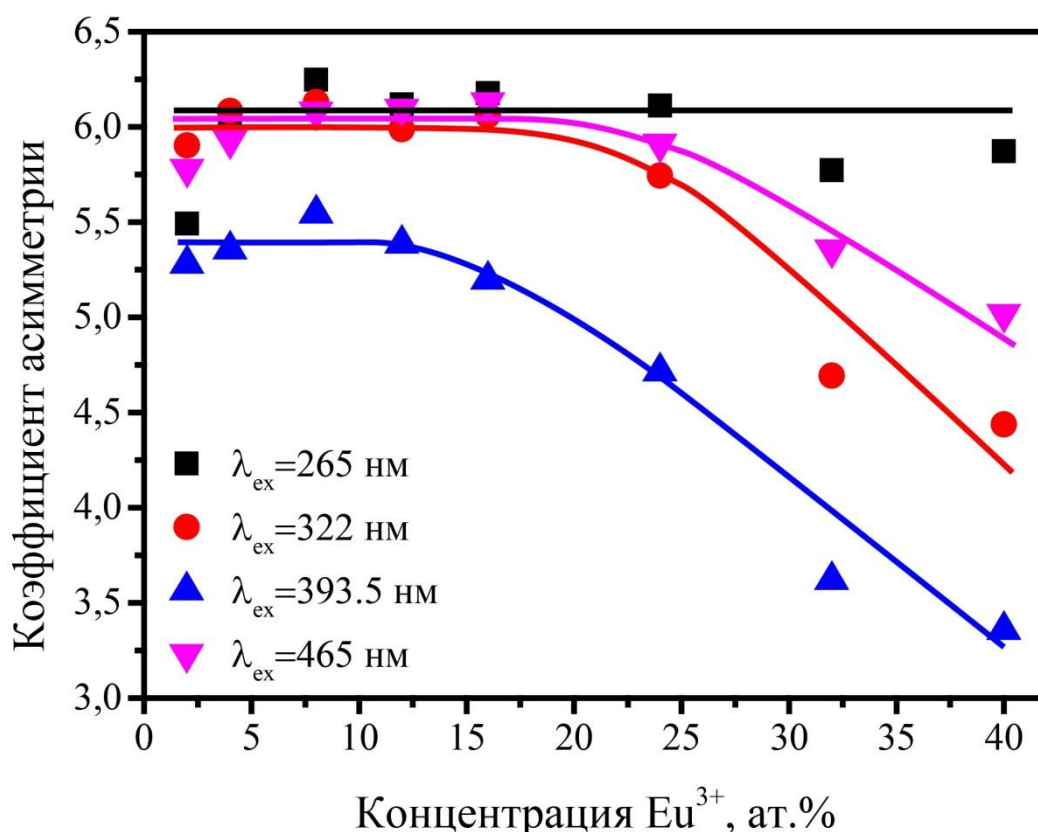


Рисунок 3.34 – Коэффициенты асимметрии концентрационной серии нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при различных длинах волн возбуждения

Как видно из рисунка 3.34, посчитанные коэффициенты асимметрии сильно зависят от длины волны возбуждающего излучения. Этот факт объясняется тем, что при некоторых

возбуждениях в спектре наблюдаются линии, соответствующие переходам не только ионов европия, занимающих нормальное положение в кристаллической решетке, но и ионов в дефектном положении. Наиболее эффективной длиной волны для возбуждения «дефектных» ионов является 393.5 нм. Необходимо отметить, что положения спектральных полос «дефектных» ионов европия частично перекрываются с переходами «нормальных» ионов. Таким образом, при расчете коэффициента асимметрии по стандартной методике ($R_{21} = I(^5D_0 - ^7F_2) / I(^5D_0 - ^7F_1)$) мы получаем значения некоторого «смешанного» коэффициента асимметрии для ионов европия, находящихся в различных положениях в кристаллической решетки. Причем, при увеличении концентрации легирования интенсивность люминесцентных линий «дефектных» ионов растет, что приводит к уменьшению «смешанного» значения коэффициента асимметрии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при увеличении вклада «дефектных» ионов в суммарную люминесценцию, «смешанный» коэффициент асимметрии уменьшается. Данный вывод подтверждается также при исследовании влияния длины волны возбуждения на коэффициент асимметрии. Известно, что при накачке с длиной волны 265 нм возбуждаются только «нормальные» ионы европия. Эффективность возбуждения «дефектных» ионов европия при различных длинах волны накачки возрастает в ряду: 465 нм \rightarrow 322 нм \rightarrow 393.5 нм. Величина изменения коэффициента асимметрии также возрастает в ряду 465 нм \rightarrow 322 нм \rightarrow 393.5 нм.

Таким образом, полученные значения «смешанного» коэффициента асимметрии нельзя использовать как меру нарушения симметрии локального окружения люминесцирующего центра, так как существуют два различных положения ионов в кристаллической решетке. Необходимо вычислить отдельные коэффициенты для ионов европия, занимающих нормальное и дефектное положения. Однако расчет отдельных коэффициентов асимметрии является нетривиальной задачей ввиду спектрального перекрывания люминесцентных полос, соответствующих переходам $^5D_0 - ^7F_2$ и $^5D_0 - ^7F_1$.

В данной работе предлагается метод вычисления отдельно коэффициентов асимметрии ионов европия, занимающих нормальные и дефектные положения в кристаллической решетке Y_2O_3 . Как уже было сказано выше, при использовании накачки 265 нм в спектре люминесценции проявляются только полосы, соответствующие ионам Eu^{3+} , находящимся в нормальных положениях в кристаллической решетке. Таким образом, используя этот спектр люминесценции можно найти коэффициент асимметрии «нормальных» ионов европия:

$$R_{21}^{norm} = R_{21}^{265} \quad (3.9)$$

Для вычисления коэффициента асимметрии «дефектных» ионов европия нужно найти спектр люминесценции только «дефектных» ионов. Известно, что излучение 393.5 нм

возбуждает и «нормальные», и «дефектные» ионы европия. Пользуясь тем, что интенсивность люминесценции является аддитивной величиной можно записать:

$$I^{393} = C_1 \cdot I_{norm} + C_2 \cdot I_{def}, \quad (3.10)$$

где C_1 , C_2 – константы (разные для различных концентраций легирования), I_{norm} , I_{def} – интенсивность люминесценции «нормальных» и «дефектных» ионов европия соответственно.

Измеренный спектр необходимо нормировать, то есть поделить на максимальную интенсивность люминесценции. Наиболее интенсивная линия в спектре (610.2 нм) соответствует вынужденному электрическому дипольному переходу $^5D_0-^7F_2$ в «нормальных» ионах европия. Таким образом, процедура нормализации состоит в делении на константу C_1 .

$$I_n^{393} = 1 \cdot I_{norm} + \frac{C_2}{C_1} \cdot I_{def}, \quad (3.11)$$

где I_n^{393} – нормированный спектр люминесценции при возбуждении длиной волны 393 нм. Для получения нормированного спектра люминесценции ионов европия в нормальном положении в кристаллической решетке нужно провести описанную процедуру нормализации со спектром люминесценции, измеренным при длине волны возбуждения 265 нм.

Используя полученные нормированные спектры I_n^{393} и I_n^{265} , можно с точностью до множителя вычислить спектр люминесценции ионов европия, занимающих дефектные положения в кристаллической решетке.

$$I_n^{393} - I_n^{265} = 1 \cdot I_{norm} + \frac{C_2}{C_1} \cdot I_{def} - 1 \cdot I_{norm} = \frac{C_2}{C_1} \cdot I_{def} \quad (3.12)$$

На рисунке 3.35 приведены вычисленные спектры люминесценции ионов Eu^{3+} , занимающих дефектные положения в кристаллической решетке Y_2O_3 . Необходимо отметить, что интенсивности люминесценции различных образцов, представленных на рисунке 3.35, нельзя сравнивать, так как константы C_1 и C_2 принимают разные значения для образцов с различной концентрацией легирования. Видно, что положения переходов для «дефектных» ионов смещены относительно «нормальных» ионов. Этот факт объясняется различием кристаллического поля окружения люминесцирующих центров.

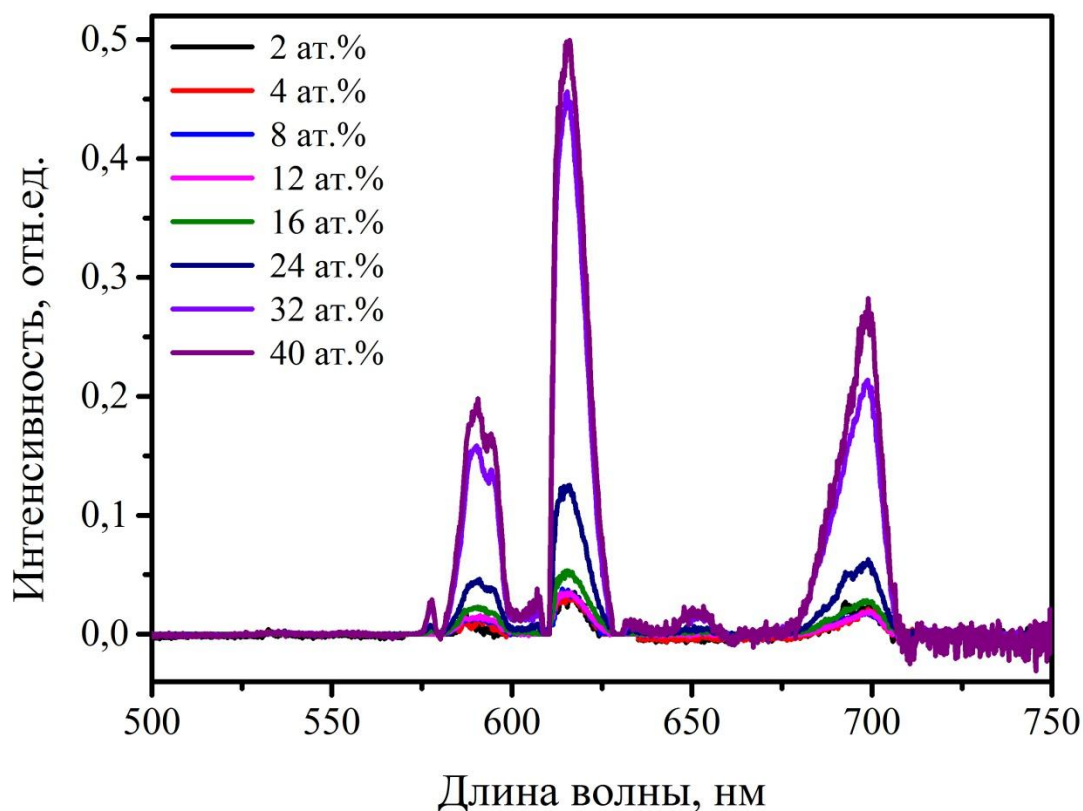


Рисунок 3.35 – Вычисленные спектры люминесценции ионов Eu^{3+} , занимающих дефектные положения в кристаллической решетке Y_2O_3

Используя полученные спектры люминесценции «дефектных» ионов, можно вычислить коэффициенты асимметрии ионов европия, находящихся в дефектных положениях в кристаллической решетке. По определению коэффициент асимметрии «дефектных» ионов европия равен:

$$R_{21}^{def} = \frac{I_{def(5D0-7F2)}}{I_{def(5D0-7F1)}} \quad (3.13)$$

Величины $I_{def(5D0-7F2)}$ и $I_{def(5D0-7F1)}$ можно выразить из уравнения 3.12, тогда

$$R_{21}^{def} = \frac{I_{def(5D0-7F2)}}{I_{def(5D0-7F1)}} = \frac{\frac{C_1}{C_2} (I_n^{393} - I_n^{265})_{(5D0-7F2)}}{\frac{C_1}{C_2} (I_n^{393} - I_n^{265})_{(5D0-7F1)}} = \frac{(I_n^{393} - I_n^{265})_{(5D0-7F2)}}{(I_n^{393} - I_n^{265})_{(5D0-7F1)}} \quad (3.14)$$

Стоит подчеркнуть, что для расчета искомых коэффициентов асимметрии не нужно знать значения констант C_1 и C_2 , так как при вычислении отношения интегральных интенсивностей они сокращаются. Результаты расчетов коэффициентов асимметрии «нормальных» и «дефектных» ионов европия в матрице Y_2O_3 представлены на рисунке 3.36.

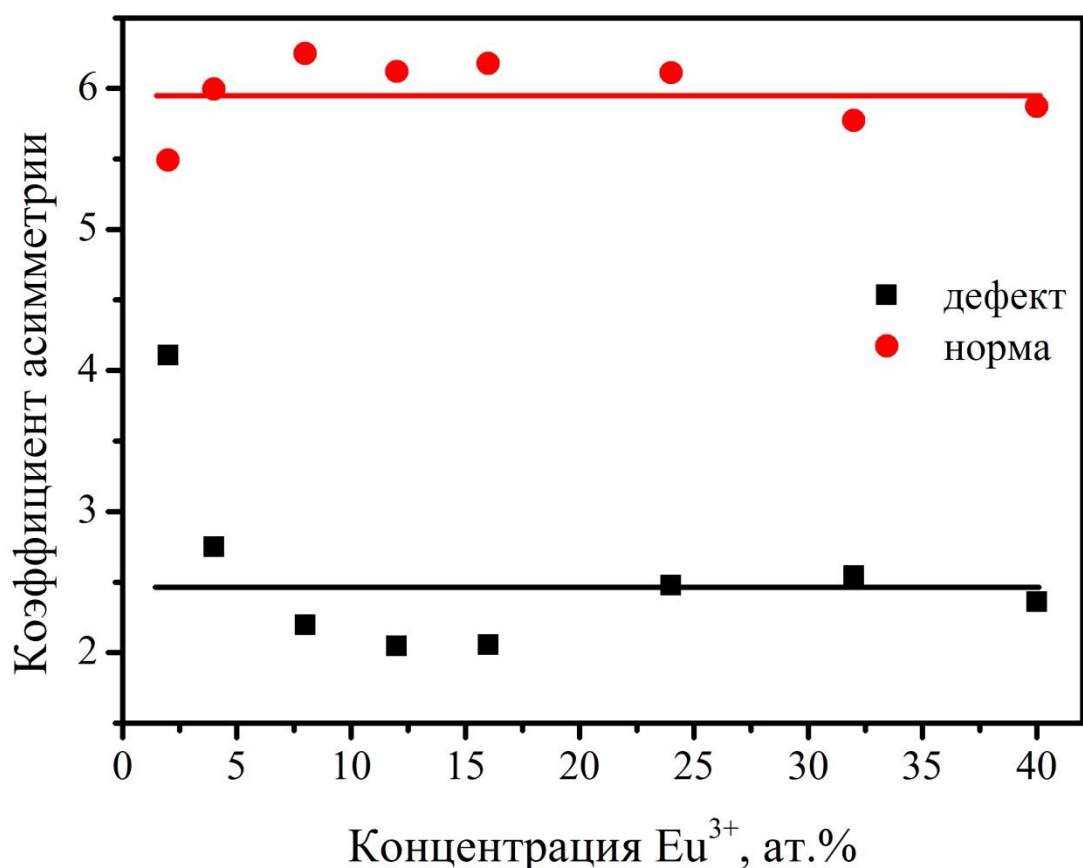


Рисунок 3.36 – Коэффициенты асимметрии «нормальных» и «дефектных» ионов европия в матрице Y_2O_3

Величины коэффициентов асимметрии свидетельствуют о том, что наиболее интенсивным в спектрах люминесценции нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ является вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ независимо от положения ионов европия в кристаллической решетке. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что для ионов европия, занимающих как нормальные, так и дефектные положения в кристаллической решетке, коэффициент асимметрии не сильно изменяется при увеличении концентрации легирования. Из общей серии выпадает лишь коэффициент асимметрии «дефектных» ионов европия в образце $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2 ат.%. Однако в данном случае отличие, скорее всего, связано с малым количеством «дефектных» ионов в этом образце и, как следствие, неточными расчетами.

Выводы: Данная глава посвящена изучению структурных и люминесцентных свойств концентрационных серий оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия. Определены оптимальные концентрации легирования для матриц YAG, YVO_4 и Y_2O_3 . Вычислены вероятности излучательных и безызлучательных процессов, квантовые эффективности и параметры Джадда-Офеля. Посчитаны коэффициенты асимметрии для концентрационных серий YAG и YVO_4 . Было обнаружено, что нельзя считать коэффициенты

асимметрии с помощью стандартной методики в случае наличия в образце нескольких различных положений люминесцирующих центров в кристаллической решетке, если их люминесцентные линии частично перекрываются. Предложен метод расчета коэффициентов асимметрии для таких случаев и проведен расчет коэффициентов асимметрии «нормальных» и «дефектных» ионов европия в матрице Y_2O_3 .

Глава 4. Применение нанокристаллических порошков в качестве люминесцентных маркеров

Быстрое развитие биологических наук обусловило растущие потребности анализа биомолекул, таких как полипептиды, белки, энзимы и аминокислоты и, в свою очередь, развитие различных биосенсорных систем для *in vitro* и *in vivo* визуализации помеченных специфичными маркерами биообъектов. В связи с этим стала развиваться и приобрела наиболее широкое распространение техника анализа на основе флуоресцентных меток.

Для решения задач медицинской диагностики люминесцентные метки должны обладать целым рядом свойств: низкой токсичностью; высокой фотостабильностью и квантовым выходом. Кроме того, они должны обеспечивать возможность использования набора молекулярных маркеров за счет регистрации сигнала на разных длинах волн и возможность модифицирования поверхности меток для обеспечения химического сродства с необходимыми биологически активными компонентами.

В качестве люминесцентных меток чаще всего рассматриваются молекулы органических хромофоров, однако для них характерно достаточно быстрое фотовыцветание [139–142]. В последние годы большой интерес в качестве люминесцентных меток вызывают квантовые точки на основе полупроводниковых нанокристаллов [143,144]. К сожалению, токсичность квантовых точек не позволяет применять их в качестве систем для визуализации *in vivo* [145]. Кроме того, для квантовых точек характерен эффект мерцания и выраженный размерный эффект – влияние размера частиц на спектральное положение полос люминесценции [146,147].

Синтез наночастиц, легированных ионами редкоземельных металлов, позволит избавиться от упомянутых негативных эффектов, поскольку спектр люминесценции и стабильность свечения определяются природой редкоземельного иона; узкие линии люминесценции обеспечат возможность спектрального разделения полос возбуждения и люминесценции, а также возможность одновременного применения нескольких меток с регистрацией каждой из них независимо от наличия других меток [148–151]. Кроме того, адекватный выбор редкоземельного иона позволит создавать наночастицы, люминесцирующие в красной и ближней инфракрасной областях спектра, где биологические ткани наиболее прозрачны, а их собственная люминесценция отсутствует. При этом возможность возбуждения люминесценции наночастиц в видимом диапазоне позволит значительно увеличить глубину диагностики тканей и образцов по сравнению с используемыми в настоящее время органическими хромофорами, которые возбуждаются излучением УФ диапазона.

Типичный спектр поглощения биологической ткани представлен на рисунке 4.1. Наибольшим поглощением света в составе ткани характеризуются вода, гемоглобин и жиры.

Например, УФ и видимое излучение довольно сильно поглощается деокси- и оксигемоглобином (HbO_2). В диапазоне красного и ИК-излучения (650-900 нм) поглощение как гемоглобина, так и воды и жиров (поглощают в основном ИК-излучение) минимально [152,153]. Поэтому данный спектральный диапазон является наиболее привлекательным для использования люминесцентных меток.

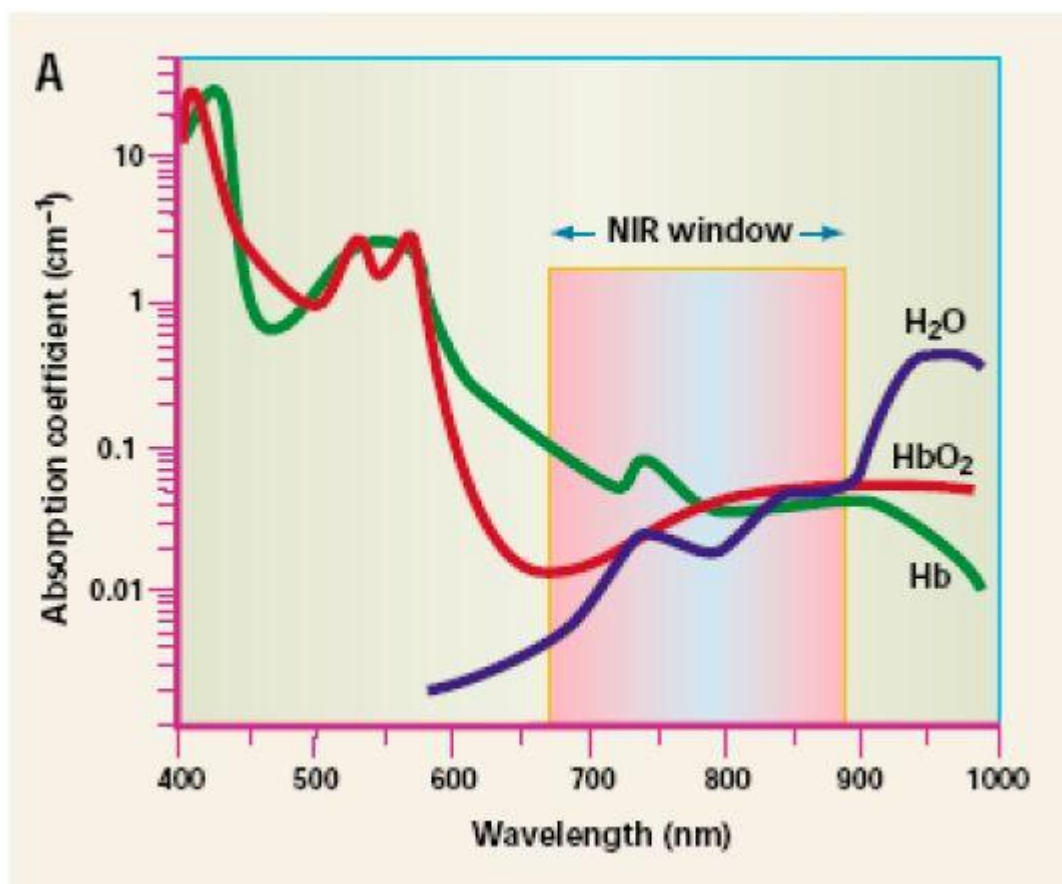


Рисунок 4.1 – Спектр пропускания биологических тканей. График рассчитан для нормально насыщенной кислородом ткани (около 70%), гемоглобин 50 ммоль, 50% воды 15% жиров [153]

В настоящей работе в качестве люминесцентных меток перспективных для применения в биомедицине исследуются наночастицы алюмоиттриевого граната, легированные ионами Eu^{3+} . Выбор нанопорошков YAG:Eu^{3+} обусловлен положением наиболее интенсивной линии люминесценции (вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 709 нм) в области прозрачности биотканей. В результате изучения люминесцентных свойств концентрационной серии YAG:Eu^{3+} (раздел 3.1) было определено, что оптимальная концентрация легирования в данной матрице – 16 ат.%. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с нанокристаллическим порошком YAG:Eu^{3+} 16 ат.%.

Важным параметром для определения возможности применения люминофора в качестве меток является время жизни. Измерение кинетики люминесценции нанопорошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.% позволило определить время жизни возбужденного уровня европия $^5\text{D}_0$. Наблюдаемое

время жизни составило 4.13 мс, что намного превышает типичное время жизни автолюминесценции биологических тканей [154,155]. Таким образом, для детектирования сигнала от люминесцентных меток можно воспользоваться времяразрешенной техникой для избавления от фоновой люминесценции биотканей и, соответственно, улучшения отношения сигнал/шум.

Поскольку одним из важных условий применения люминесцентных меток в медицине является возможность спектрального разделения сигналов эмиссии наночастиц и биологических тканей, была проанализирована возможность регистрации сигнала люминесценции наночастиц YAG:Eu^{3+} в крови. Кровь является сложной по своему составу биологической жидкостью, которая содержит белки, глюкозу, минеральные ионы, эритроциты. При возбуждении УФ-излучением кровь демонстрирует люминесценцию в видимой области спектра.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств наночастиц в биологической среде порошок YAG:Eu^{3+} 16 ат.% (0.8 мг) смешивался с 3 мл «препарата крови». Препарат крови готовился следующим образом: для обеспечения оптической прозрачности крови и предотвращения ее свертывания кровь (0.1 мл) растворялась в 2 мл дистиллированной воды и отстаивалась в течение 5 часов. С помощью дозатора забирался верхний прозрачный раствор крови, который впоследствии разбавлялся дистиллированной водой до концентрации 0.17% крови в воде.

На рисунке 4.2 представлены спектры люминесценции «препарата крови» (1) и «препарата крови» с наночастицами YAG:Eu^{3+} 16 ат.% (2). В качестве возбуждающего излучения использовалась длина волны 325 нм. Приведенные спектры не корректировались на аппаратную функцию прибора.

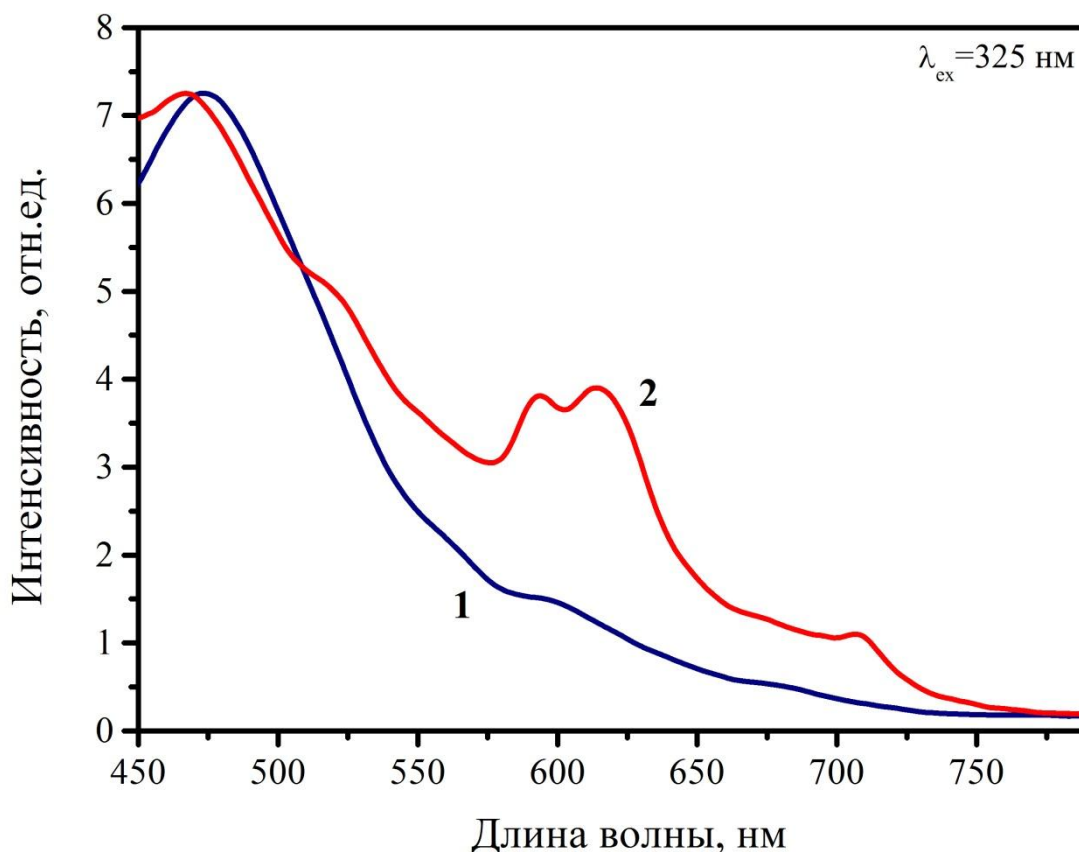


Рисунок 4.2 – Спектры люминесценции «препарата крови» (1) и «препарата крови» с наночастицами YAG:Eu^{3+} 16 ат. % (2)

Как видно из рисунка 4.2, спектр люминесценции крови характеризуется широкой интенсивной полосой с максимумом около 470 нм и слабой линией в области 596 нм. Введение наночастиц YAG:Eu^{3+} приводит к появлению полос люминесценции около 520, 594, 614 и 707 нм, характерных для ионов Eu^{3+} . Ширина полос люминесценции нанопорошка обусловлена большим размером щелей монохроматора люминесценции (20 нм). Следует отметить, что в области спектра 580–630 нм наблюдается перекрывание полос люминесценции крови (596 нм) и нанопорошков YAG:Eu^{3+} (594 и 614 нм).

Несмотря на спектральное перекрывание полос люминесценции сигнал наночастиц YAG:Eu^{3+} может быть зарегистрирован на фоне люминесценции крови. Концентрационный предел обнаружения таких люминесцентных меток определяется как минимальная концентрация нанопорошка, растворенного в 1 мл препарата крови, при которой может быть обнаружен сигнал люминесценции редкоземельного иона. Этот предел был экспериментально определен равным 0.14 мг. Таким образом, на основе проведенных экспериментов можно сделать вывод, что можно осуществлять уверенное обнаружение люминесценции наночастиц YAG:Eu^{3+} на фоне собственной люминесценции сложной биологической жидкости – крови.

Одной из особенностей люминесценции наночастиц, содержащих редкоземельные ионы, является стабильность их сигнала во времени. Для сравнения на рисунке 4.3 приведена зависимость интенсивности люминесценции наночастиц алюмоиттриевого граната и широко применяемого в диагностике органического люминофора – флуоресцеина. При облучении образца возбуждающим светом в течение 20 минут интенсивность сигнала люминесценции не изменяется, а интенсивность люминесценции флуоресцеина за то же время уменьшается более чем втрое.

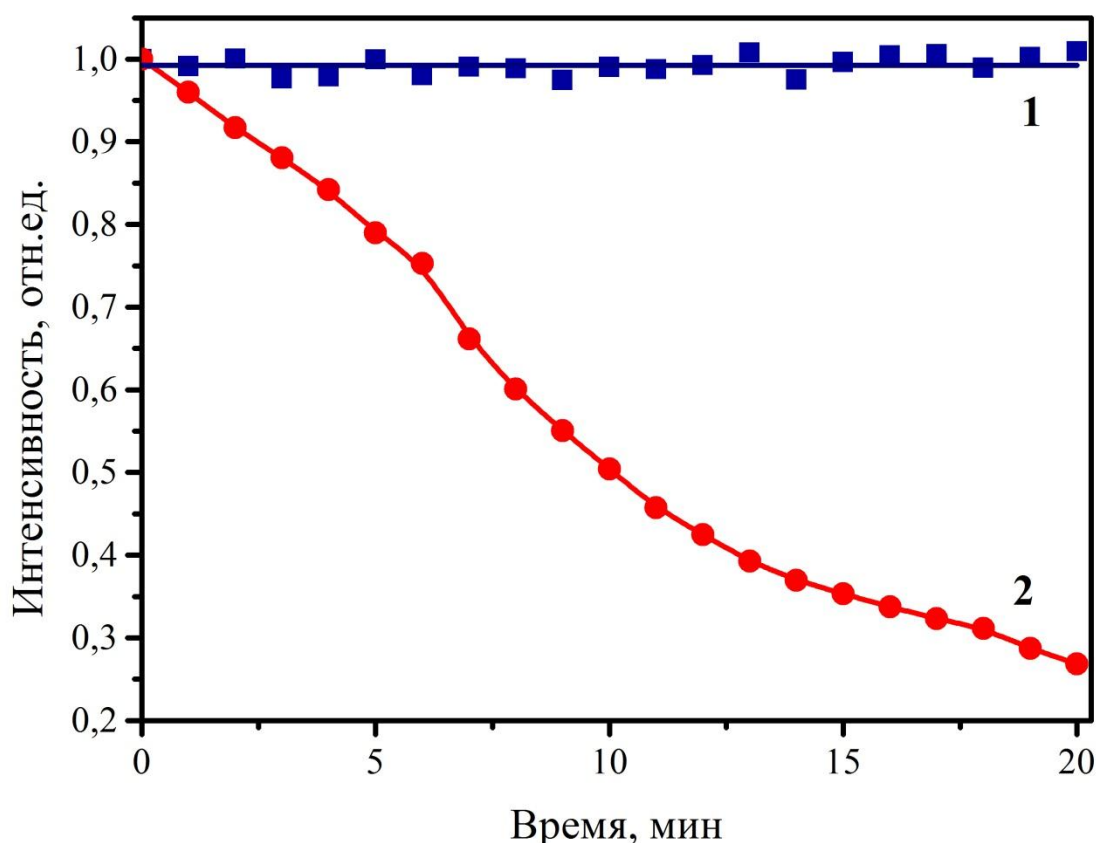


Рисунок 4.3 – Стабильность люминесценции (1) наночастиц YAG:Eu³⁺ ($\lambda_{\text{ex}}=325$ нм; $\lambda_{\text{em}}=594$ нм) и (2) флуоресцеина ($\lambda_{\text{ex}}=325$ нм; $\lambda_{\text{em}}=512$ нм)

Для применения люминесцентных маркеров *in vivo* необходимо изучить глубину проникновения сигнала люминесценции в биологической ткани. В качестве модели биологического материала была выбрана 2% водная эмульсия Интралипида, позволяющего с высокой точностью эмулировать оптические свойства биоткани [156]. Для приготовления модели биологического материала был использован коммерческий Интралипид 20% производства Фрезениус Каби Австрия ГмбХ, который при помощи дистиллированной воды был доведен до 2% эмульсии и гомогенизирован. Схема проведения эксперимента показана на рисунке 4.4. Люминесценция нанопорошка YAG:Eu³⁺ 16 ат.% возбуждалась длиной волны 393 нм. Затем излучение проходило через слой Интралипида определенной толщины и попадало в

монохроматор люминесценции. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

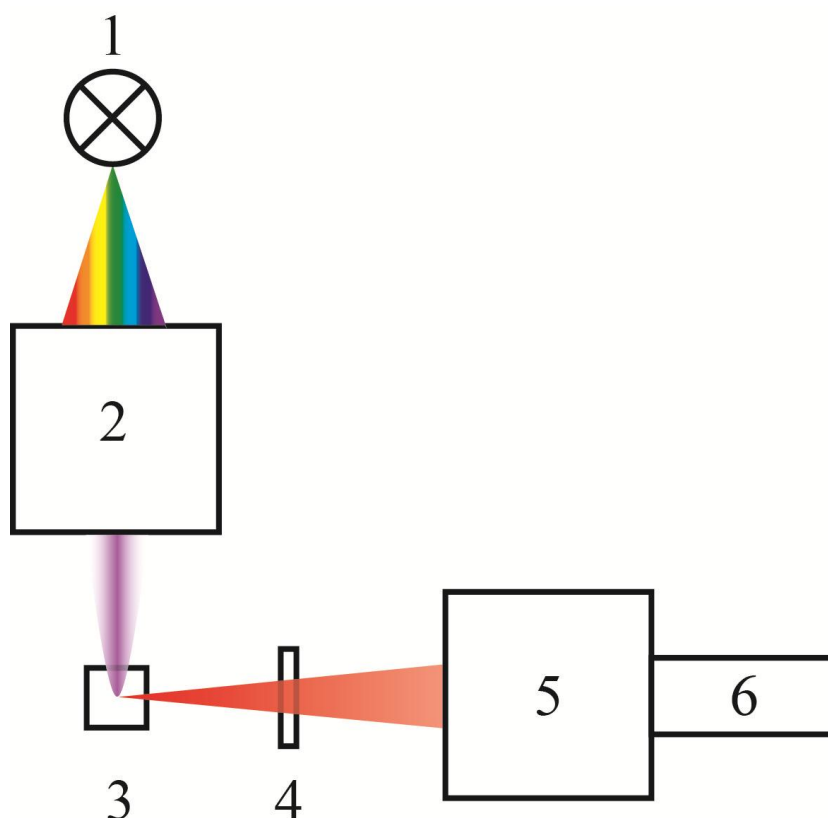


Рисунок 4.4 – Схема эксперимента по изучению глубины проникновения сигнала люминесценции в биологической ткани

Люминесценция, прошедшая через заполненные раствором Интралипида кюветы различной толщины (1 и 5 мм), показана на рисунке 4.5. Как видно из рисунка люминесценцию нанокристаллического порошка YAG:Eu^{3+} 16 ат.% можно обнаружить даже через 5 мм слой биологической ткани. Наилучшее отношение сигнал/шум наблюдалось вынужденного электрического дипольного перехода ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_4$.

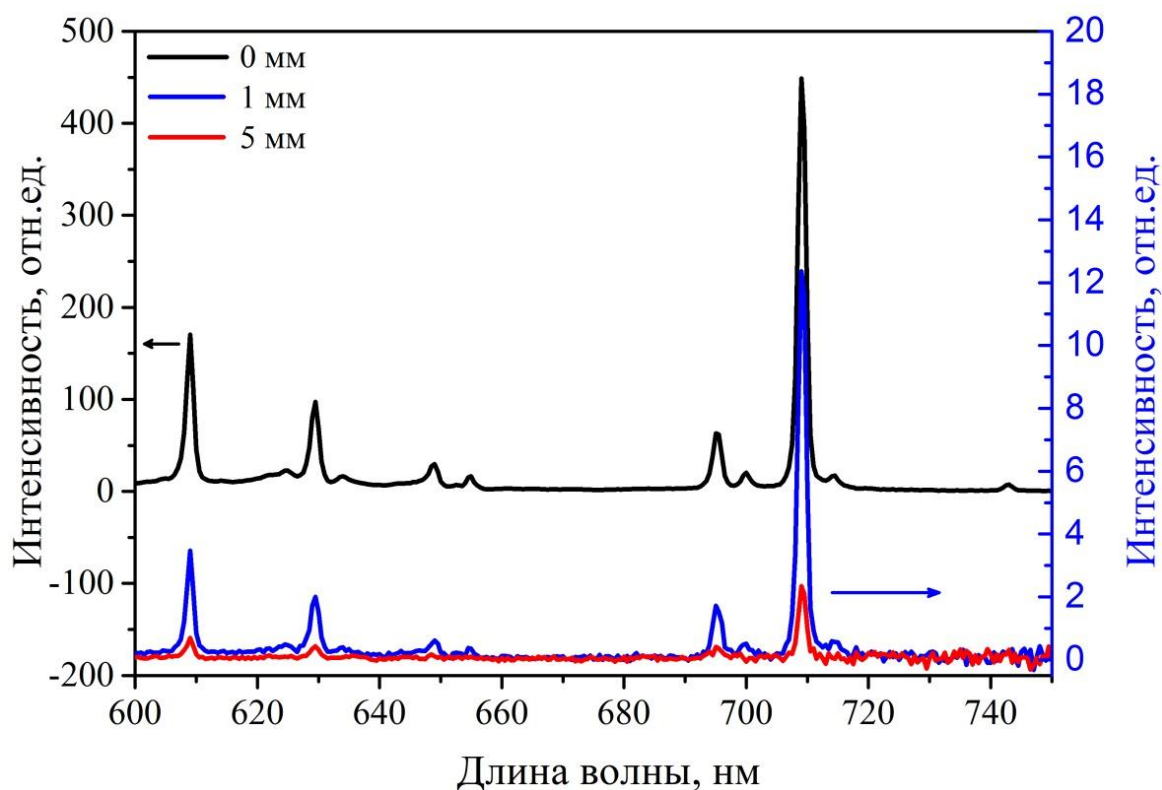


Рисунок 4.5 – Глубина проникновения сигнала люминесценции нанопорошка YAG:Eu³⁺ 16 ат.%

Важной характеристикой флуоресцентных меток является способность одновременного использования нескольких различных меток с возможностью их независимой регистрации. В случае использования в качестве меток наночастиц с РЗИ различные маркеры могут быть получены путем легирования матрицы основы различными редкоземельными ионами. В этой работе изучалась возможность независимой регистрации нанопорошков YAG:Eu³⁺ и YAG:Nd³⁺. Образец, содержащий различные редкоземельные ионы получали следующим образом: 5 мг нанопорошка YAG:Eu³⁺ 16 ат.% и 5 мг нанопорошка YAG:Nd³⁺ 3 ат.% тщательно перемешивали и прессовали с 300 мг KBr в таблетку GEuNd. Полученную таблетку облучали различными длинами волн для возбуждения отдельно ионов Eu³⁺ и Nd³⁺ (рисунок 4.6).

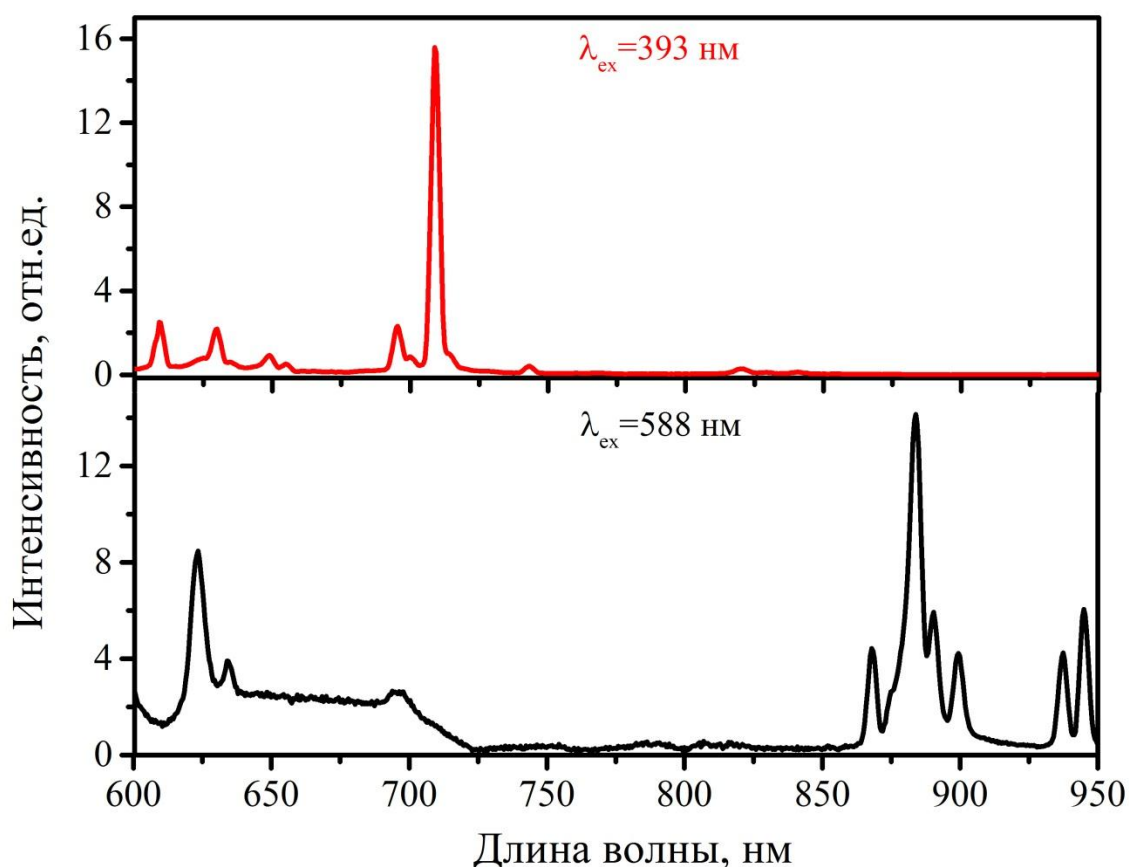


Рисунок 4.6 – Спектры люминесценции таблетки GEuNd при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм (верхний график) и $\lambda_{\text{ex}}=588$ нм (нижний график)

Спектр излучения таблетки GEuNd при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм соответствует люминесценции ионов Eu^{3+} с преобладанием вынужденного электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ на 709 нм. Спектр излучения таблетки GEuNd при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=588$ нм соответствует люминесценции ионов Nd^{3+} с преобладанием перехода $^4\text{F}_{3/2}-^4\text{I}_{9/2}$ на 883 нм. Как видно из рисунка 4.6 люминесцентный сигнал от нанопорошков $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ можно уверенно разделить. Следовательно, возможно одновременное использование двух различных меток с независимой регистрацией.

Выводы: Данная глава посвящена изучению применения нанокристаллических порошков в качестве люминесцентных маркеров. Продемонстрирована возможность спектрального разделения сигналов люминесценции наночастиц $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ и сложной по своему составу биологической жидкости – крови при использовании в качестве возбуждения УФ-излучения. Выяснено, что исследуемые нанокристаллические порошки фотостабильны. Продемонстрировано, что люминесценцию образца $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ 16 ат.% (709 нм, перехода $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$) можно зарегистрировать через 5 мм слой биологической ткани. На примере нанопорошков $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ 16 ат.% и $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 3 ат.% показано, что возможно одновременное использование двух различных меток с независимой регистрацией.

Основные результаты и выводы

- [I] Исследованы люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в оксидных наноструктурированных порошках состава YAG, YVO_4 , Y_2O_3 .
- [II] Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света изучены структурные свойства и морфология оксидных наноструктурированных порошков различного состава.
- [III] Изучено влияние различных характеристик наночастиц и условий синтеза на люминесцентные свойства образцов.
- [IV] Получены и изучены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции наноструктурированных кристаллофосфоров различного состава.
- [V] Определены оптимальные концентрации легирования ионами европия в матрицах YAG (16 ат.%), YVO_4 (6 ат.% и 20 ат.%), Y_2O_3 (12 ат.%) с точки зрения получения наиболее интенсивной люминесценции.
- [VI] Проведены измерения люминесценции с временным разрешением и определены времена жизни возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ в ионах Eu^{3+} .
- [VII] Рассчитаны спектроскопические параметры для ионов Eu^{3+} в различных оксидных матрицах на основе теории 4f–4f переходов.
- [VIII] Разработана методика и вычислены коэффициенты асимметрии в люминесцентных нанопорошках состава $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.
- [IX] Показана возможность применения наночастиц, легированных ионами Eu^{3+} , в качестве прекурсоров для биологических и медицинских меток.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Пулькину Сергею Александровичу; аспиранткам Санкт-Петербургского государственного университета и Санкт-Петербургского государственного политехнического университета Мамоновой Д.В. и Гольевой Е.В. за синтез нанокристаллических порошков, легированных ионами европия и неодима; директору ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества», кандидату физико-математических наук, доценту Курочкину Алексею Викторовичу за ценные консультации; коллегам по работе Поволоцкому А.В. и Маньшиной А.А. за плодотворные обсуждения экспериментальных результатов и помощь в интерпритации некоторых данных; доктору химических наук, профессору Михайлову Михаилу Дмитриевичу;

доктору химических наук, профессору Тверьяновичу Юрию Станиславовичу;
сотрудникам кафедры Общей физики I СПбГУ;
сотрудникам ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ;
сотрудникам ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ
Платоновой Н.В. и Касаткину И.А. за помощь в проведении экспериментов по рентгеноструктурному анализу, обсуждение и интерпретацию результатов.

Работы с участием автора

- A1. Михайлов М.Д., Семенча А.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $Y_2O_3:Eu$ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2.
- A2. Михайлов М.Д., Семенча А.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Исследование структуры и люминесцентных свойств наночастиц $YAG:Eu$ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4.
- A3. Михайлов М.Д., Мамонова Д.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Синтез наночастиц $YVO_4:Eu$ в солевом расплаве и их люминесцентные свойства // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5.
- A4. Михайлов М.Д., Мамонова Д.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Исследование оптических свойств наночастиц $YAG:Nd$ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4.
- A5. Dolinskaya Y.A., Kolesnikov I.E., Kurochkin A.V., Manshina A.A., Mikhailov M.D., Semench A.V. Sol-gel synthesis and luminescent properties of $YVO_4:Eu$ nanoparticles // Glass Physics and Chemistry 39(3) (2013) 308-310.
- A6. I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov Eu^{3+} concentration effect on luminescence properties of $YAG:Eu^{3+}$ nanoparticles // Optical Materials 37 (2014) 306-310.
- A7. I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, S.A. Pulkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} -doped nanocrystalline YVO_4 // J. Lumin 158 (2015) 469-474.
- A8. E.V. Golyeva, D.V. Tolstikova, I.E. Kolesnikov, M.D. Mikhailov Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanopowders // Journal of Rare Earths 33(2) (2015) 129-134.
- A9. I E Kolesnikov, A V Povolotskiy, D V Tolstikova, A A Manshina and M D Mikhailov Luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ nanophosphors in blood and organic media // J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 075401.

Список литературы

1. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Л., Фок М.В. Антистоксово преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Центры свечения редкоземельных ионов в кристаллофосфорах. М. Наука. 1986. Р. 1354–1358.
2. Demas J.N., Demas S.E. Luminescence // The Encyclopedia of Physical Science and Technology. Academic Press, 1987. Р. 438–459.
3. Пржеvusкий А.К., Никоноров Н.В. Конденсированные лазерные среды // Учебное пособие, курс лекций. СПб СПбГУ ИТМО. 2009.
4. Förster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz // Ann. Phys. Wiley Online Library, 1948. Vol. 437, № 1-2. P. 55–75.
5. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1953. Vol. 21, № 5. P. 836–850.
6. Snoeks E. Optical doping of silica by erbium ion implantation. 1995.
7. Niyama E. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu $3+$ -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier, 2005. Vol. 61, № 11. P. 2643–2649.
8. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // Chem. Rev. ACS Publications, 2002. Vol. 102, № 6. P. 2357–2368.
9. Yam V.W.-W., Lo K.K.-W., Wong K.M.-C. Luminescent polynuclear metal acetylides // J. Organomet. Chem. Elsevier, 1999. Vol. 578, № 1. P. 3–30.
10. Pope S.J.A. et al. Metal-to-ligand charge-transfer sensitisation of near-infrared emitting lanthanides in trimetallic arrays M_2Ln ($M = Ru, Re$ or Os ; $Ln = Nd, Er$ or Yb) // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2005. № 8. P. 1482–1490.
11. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2013.
12. Bunzli J.C.G. Luminescent probes // Lanthan. Probes Life, Chem. Earth Sci. Theory Pract. / ed. Bunzli J.C.G., Choppin G.R. Amsterdam: Elsevier: New York, 1989. Vol. 219. P. 219–293.
13. Edvardsson S., Wolf M., Thomas J.O. Sensitivity of optical-absorption intensities for rare-earth ions // Phys. Rev. B. APS, 1992. Vol. 45, № 19. P. 10918.
14. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1962. Vol. 37, № 3. P. 511–520.
15. Gorller-Walrand C., Binnemans K. Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths // North-Holland, Amsterdam. 1998. P. 101–264.
16. Tanner P.A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 42, № 12. P. 5090–5101.

17. Jørgensen C.K., Judd B.R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides // *Mol. Phys.* Taylor & Francis, 1964. Vol. 8, № 3. P. 281–290.
18. Blasse G., Grabmaier B.C., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Springer-Verlag Berlin, 1994. Vol. 44.
19. Stein G., Würzburg E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 1975. Vol. 62, № 1. P. 208–213.
20. De Sá G.F. et al. Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 196. P. 165–195.
21. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 1942. Vol. 10, № 4. P. 214–217.
22. Whan R.E., Crosby G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates // *J. Mol. Spectrosc.* Elsevier, 1962. Vol. 8, № 1. P. 315–327.
23. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 1961. Vol. 34, № 3. P. 743–748.
24. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // *J. Phys. Chem.* ACS Publications, 1962. Vol. 66, № 12. P. 2493–2499.
25. Brito H.F. et al. The chemistry of metal enolates // *Lumin. Phenom. Involv. Met. Enolates.* John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK, 2009. Vol. 1. P. 131–184.
26. Binnemans K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths // *Handb. Phys. Chem. Rare Earths.* Elsevier Amsterdam, 2005. Vol. 35.
27. Melby L.R. et al. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* ACS Publications, 1964. Vol. 86, № 23. P. 5117–5125.
28. Bauer H., Blanc J., Ross D.L. Octacoordinate chelates of lanthanides. Two series of compounds // *J. Am. Chem. Soc.* ACS Publications, 1964. Vol. 86, № 23. P. 5125–5131.
29. McGehee M.D. et al. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes // *Adv. Mater.* 1999. Vol. 11, № 16. P. 1349–1354.
30. Bünzli J.-C.G. Lanthanide-containing luminescent molecular edifices // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2006. Vol. 408. P. 934–944.
31. Luwang M.N. et al. Preparation of white light emitting YVO₄:Ln³⁺ and silica-coated YVO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺) nanoparticles by CTAB/n-butanol/hexane/water microemulsion route: energy transfer and site symmetry studies // *J. Mater. Chem.* Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 21, № 14. P. 5326–5337.
32. Muenchausen R.E. et al. Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y₂O₃: Tb nanophosphors // *J. Lumin.* Elsevier, 2007. Vol. 126, № 2. P. 838–842.

33. Sun H. et al. Strong red emission in Pr doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ferroelectric ceramics // J. Appl. Phys. AIP Publishing, 2011. Vol. 110, № 1. P. 16102.
34. Dobrzycki L. et al. Structure of YAG crystals doped/substituted with erbium and ytterbium // Inorg. Chem. ACS Publications, 2004. Vol. 43, № 24. P. 7656–7664.
35. Byrappa K. et al. Crystal Growth, Size, and Morphology Control of Nd: RVO₄ Under Hydrothermal Conditions // Cryst. Growth Technol. Springer, 2003.
36. Mouzon J. Synthesis of Yb:Y₂O₃ nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics. Luleå tekniska universitet, 2005.
37. Liu Y. et al. Lanthanide-doped luminescent nano-bioprobes: from fundamentals to biodetection // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 5, № 4. P. 1369–1384.
38. Rodriguez J.A., Fernández-García M. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. John Wiley & Sons, 2007.
39. Ikesue A. et al. Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd: YAG by advanced ceramic processing // Opt. Mater. (Amst). Elsevier, 2007. Vol. 29, № 10. P. 1289–1294.
40. Li J. et al. Solid-state-reaction fabrication and properties of a high-doping Nd: YAG transparent laser ceramic // Front. Chem. Eng. China. Springer, 2008. Vol. 2, № 3. P. 248–252.
41. Li J. et al. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd: YAG laser ceramics // Opt. Mater. (Amst). Elsevier, 2008. Vol. 31, № 1. P. 6–17.
42. Fu Y.-P. Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Ce powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties // J. Alloys Compd. Elsevier, 2006. Vol. 414, № 1. P. 181–185.
43. Hakuta Y. et al. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water // Mater. Res. Bull. Elsevier, 2003. Vol. 38, № 7. P. 1257–1265.
44. Saravanan T. et al. Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Y₂O₃ Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method // J. Nanosci. Nanotechnol. American Scientific Publishers, 2015. Vol. 15, № 6. P. 4353–4357.
45. Zhu L. et al. Sonochemical synthesis and photoluminescent property of YVO₄:Eu nanocrystals // Nanotechnology. IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 5. P. 55604.
46. Xu G. et al. Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method // Mater. Lett. Elsevier, 2006. Vol. 60, № 7. P. 962–965.
47. Li X. et al. Preparation of YAG: Nd nano-sized powder by co-precipitation method // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2004. Vol. 379, № 1. P. 347–350.
48. Zhang H. et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline YVO₄: Eu via polyacrylamide gel method // J. Solid State Chem. Elsevier, 2004. Vol. 177, № 8. P. 2649–2654.
49. Khristov T.I. et al. Preparation of Zinc Silicate Luminophors by the Sol-Gel Technique // Inorg. Mater. 1996. Vol. 32. P. 80.

50. Pechini M.P.M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: pat. 3,330,697 USA. United States Patent: United States Patent, 1967.
51. Kim Y.J. et al. Morphology and particle size dependent luminescence properties of Y₂O₃:Eu phosphors prepared by various synthetic methods // Morphology and particle size dependent luminescence properties of Y₂O₃:Eu phosphors prepared by various synthetic methods. 2012.
52. Xu Z. et al. Ln³⁺ (Ln= Eu, Dy, Sm, and Er) ion-doped YVO₄ nano/microcrystals with multiform morphologies: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties // Inorg. Chem. ACS Publications, 2010. Vol. 49, № 14. P. 6706–6715.
53. Li Y. et al. Luminescent properties in relation to controllable phase and morphology of LuBO₃:Eu³⁺ nano/microcrystals synthesized by hydrothermal approach // Chem. Mater. ACS Publications, 2009. Vol. 21, № 3. P. 468–475.
54. Jung K.Y., Kang Y.C., Park Y.-K. DMF effect on the morphology and the luminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ red phosphor prepared by spray pyrolysis // J. Ind. Eng. Chem. Elsevier, 2008. Vol. 14, № 2. P. 224–229.
55. Li G. et al. Shape-controllable synthesis and morphology-dependent luminescence properties of GaOOH: Dy³⁺ and β-Ga₂O₃: Dy³⁺ // Inorg. Chem. ACS Publications, 2010. Vol. 49, № 4. P. 1449–1457.
56. Zhang F. et al. Shape, Size, and Phase Controlled Rare Earth Fluoride Nanocrystals with Optical Up-Conversion Properties // Chem. Eur. J. Wiley Online Library, 2009. Vol. 15, № 41. P. 11010–11019.
57. Wawrzynczyk D. et al. Morphology- and size-dependent spectroscopic properties of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ colloidal nanocrystals // J. Nanoparticle Res. 2014. Vol. 16.
58. Ray S., Banerjee A., Pramanik P. Shape controlled synthesis, characterization and photoluminescence properties of YVO₄:Dy³⁺/Eu³⁺ phosphors // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier, 2009. Vol. 156, № 1. P. 10–17.
59. Wang W.-N. et al. Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors // Chem. Mater. ACS Publications, 2007. Vol. 19, № 7. P. 1723–1730.
60. Zhang W.-W.W.-P.W.P. et al. Optical properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu depending on its odd structure // J. Colloid Interface Sci. Elsevier, 2003. Vol. 262, № 2. P. 588–593.
61. Singh L.R. et al. Luminescence study on Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles: particle size, concentration and core–shell formation effects // Nanotechnology. IOP Publishing, 2008. Vol. 19, № 5. P. 55201.
62. Mialon G. et al. New insights into size effects in luminescent oxide nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 18699–18706.
63. Jadhav A.P. et al. Effect of different additives on the size control and emission properties of Y₂O₃: Eu³⁺ nanoparticles prepared through the coprecipitation method // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2009. Vol. 113, № 38. P. 16652–16657.

64. Song H. et al. Ultraviolet light-induced spectral change in cubic nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // Chem. Phys. Lett. Elsevier, 2003. Vol. 372, № 3. P. 368–372.
65. Xu W. et al. Controllable synthesis and size-dependent luminescent properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanospheres and microspheres // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2010. Vol. 114, № 33. P. 14018–14024.
66. Muresan L.E. et al. Effect of the europium doping on the structural and luminescent properties of yttrium aluminum garnet // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier, 2013. Vol. 178, № 4. P. 248–253.
67. Singh N.S. et al. Luminescence, lifetime and quantum yield studies of $YVO_4:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Dy^{3+}, Eu^{3+}$) nanoparticles: Concentration and annealing effects // Chem. Phys. Lett. Elsevier, 2009. Vol. 480, № 4. P. 237–242.
68. Kwak M.-G., Park J.-H., Shon S. Synthesis and properties of luminescent $Y_2O_3:Eu$ (15–25wt%) nanocrystals // Solid State Commun. Elsevier, 2004. Vol. 130, № 3. P. 199–201.
69. Ferrari J.L., Pires A.M., Davolos M.R. The effect of Eu^{3+} concentration on the Y_2O_3 host lattice obtained from citrate precursors // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2009. Vol. 113, № 2. P. 587–590.
70. In J.-H. et al. Synthesis of nano-sized $YAG:Eu^{3+}$ phosphor in continuous supercritical water system // J. Supercrit. Fluids. Elsevier, 2007. Vol. 40, № 3. P. 389–396.
71. Горячев Б.В. Влияние оптических размеров дисперсной среды на выход люминесценции // Известия Томского политехнического университета. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский политехнический университет», 2005. Vol. 308, № 5.
72. Zhou Y.H., Lin J. Morphology control and luminescence properties of $YVO_4:Eu$ phosphors prepared by spray pyrolysis // Opt. Mater. (Amst). Elsevier, 2005. Vol. 27, № 8. P. 1426–1432.
73. Georgescu S. et al. Effects of thermal treatment on the luminescence of $YAG:Eu$ nanocrystals synthesized by a nitrate-citrate sol-gel method // J. Optoelectron. Adv. Mater. INOE & INFM, 2005. Vol. 7, № 6. P. 2985.
74. Iso Y., Takeshita S., Isobe T. Effects of Annealing on the Photoluminescence Properties of Citrate-Capped $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ Nanophosphor // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2014. Vol. 118, № 20. P. 11006–11013.
75. Boukerika A., Guerbous L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method // J. Lumin. Elsevier, 2014. Vol. 145. P. 148–153.
76. Song W.-S. et al. Tuning of size and luminescence of red $Y(V,P)O_4:Eu$ nanophosphors for their application to transparent panels of plasma display // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2012. Vol. 135, № 1. P. 51–57.
77. Hreniak D. et al. Effect of grain size and concentration of active ions on structural and optical behavior of Eu^{3+} -doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanocrystallites // J. Lumin. Elsevier, 2007. Vol. 122. P. 91–94.

78. Kiyokawa Y. et al. Thermal stability and annealing behavior of photoluminescence from Eu doped YAG // *Opt. Mater. (Amst)*. Elsevier, 2014. Vol. 37. P. 493–497.
79. Wiglusz R.J., Bednarkiewicz a., Strek W. Role of the sintering temperature and doping level in the structural and spectral properties of Eu-doped nanocrystalline YVO₄ // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 2011. Vol. 51, № 2. P. 1180–1186.
80. Gowd G.S. et al. Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method // *J. Lumin.* Elsevier, 2012. Vol. 132, № 8. P. 2023–2029.
81. Xia G. et al. Sol–gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG: Eu 3+ phosphors // *J. Cryst. Growth*. Elsevier, 2005. Vol. 283, № 1. P. 257–262.
82. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev. APS*, 1962. Vol. 127, № 3. P. 750.
83. Мак А.А. et al. Лазеры на неодимовом стекле. Наука, 1990.
84. Walsh B.M. Judd-Ofelt theory: principles and practices // *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* / ed. Bartolo B. Di, Forte O. Springer, 2006. 403–433 p.
85. Weber M.J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y₂O₃ // *Phys. Rev. APS*, 1968. Vol. 171, № 2. P. 283.
86. Kodaira C. a. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method // *J. Lumin.* Elsevier, 2003. Vol. 101, № 1. P. 11–21.
87. De Mello Donegá C., Junior S.A., de Sá G.F. Synthesis, luminescence and quantum yields of Eu (III) mixed complexes with 4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione and 1, 10-phenanthroline-N-oxide // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 1997. Vol. 250, № 1. P. 422–426.
88. Petoud S. et al. Luminescent properties of lanthanide nitrato complexes with substituted bis (benzimidazolyl) pyridines // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 1997. Vol. 36, № 7. P. 1345–1353.
89. Detrio J.A. Line Strengths for Gd³⁺ at a C_{4v} Site in SrF₂ // *Phys. Rev. B. APS*, 1971. Vol. 4, № 5. P. 1422.
90. Brito H.F., Malta O.L., Menezes J.F.S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2000. Vol. 303. P. 336–339.
91. Wiglusz R.J. et al. Comparative studies on structural and luminescent properties of Eu³⁺:MgAl₂O₄ and Eu³⁺/Na⁺:MgAl₂O₄ nanopowders and nanoceramics // *Opt. Mater. (Amst)*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 35, № 2. P. 130–135.
92. Nigam S., Sudarsan V., Vatsa R.K. Effect of Annealing Temperature on the Structural and Photoluminescence Properties of Y₂Sn₂O₇: Eu Nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* Wiley Online Library, 2013. Vol. 2013, № 3. P. 357–363.
93. Hreniak D. et al. The size-effect on luminescence properties of BaTiO₃:Eu³⁺ nanocrystallites prepared by the sol–gel method // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 380. P. 348–351.

94. Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M. Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃. 1978.
95. Андреева В.Д. et al. Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов // СПб.: Издательство политехнического университета. 2008.
96. Ves S. et al. Rare Earth Aluminum Garnets: Raman and IR Investigation // XVI National Symposium on Condensed Matter Physics. 2004. P. 288–291.
97. Mączka M. et al. Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nanopowders // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2014. Vol. 143, № 3. P. 1039–1047.
98. Sá Ferreira R. a. et al. A theoretical interpretation of the abnormal 5D₀→7F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate // J. Lumin. 2006. Vol. 121, № 2 SPEC. ISS. P. 561–567.
99. Malashkevich G.E. et al. Eu³⁺-based optical centers with a high efficiency of the 5 D₀→ 7 F₄ transition in alumina gel films // Opt. Spectrosc. Springer, 2005. Vol. 98, № 2. P. 190–194.
100. Ravichandran D. et al. Fabrication of Y₃Al₅O₁₂:Eu thin films and powders for field emission display applications // J. Lumin. Elsevier, 1997. Vol. 71, № 4. P. 291–297.
101. Hsu W.-T., Wu W.-H., Lu C.-H. Synthesis and luminescent properties of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ phosphors // Mater. Sci. Eng. B. 2003. Vol. 104. P. 40–44.
102. Han R. et al. Photoluminescence properties of Y₃Al₅O₁₂: Eu nanocrystallites prepared by co-precipitation method using a mixed precipitator of NH₄ HCO₃ and NH₃·H₂O // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier, 2010. Vol. 166, № 1. P. 41–45.
103. Xia G. et al. Sol-gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu³⁺ phosphors // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 283. P. 257–262.
104. Kano T., Shionoya S., Yen W.M. Phosphor handbook // CRC, Boca Rat. 1999. P. 177–200.
105. Tu D. et al. Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide Doped NaYF₄ Crystals // Angew. Chemie Int. Ed. Wiley Online Library, 2013. Vol. 52, № 4. P. 1128–1133.
106. Elliott R.J. et al. Raman Scattering and Theoretical Studies of Jahn-Teller Induced Phase Transitions in Some Rare-Earth Compounds // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. The Royal Society, 1972. Vol. 328, № 1573. P. 217–266.
107. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Маженов Н.А. РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВИБРАТОРОВ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА АВ04: КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ЦИРКОНА-КСЕНОТИМА // Колебания окисных решеток.–Л.: Наука. 1980. P. 72–99.
108. Воронько Ю.К. et al. Исследование структурного разупорядочения в кристаллах YVO₄, GdVO₄ и CaWO₄ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. 2009. Vol. 51, № 9. P. 1776–1782.

109. Dove M.T. Introduction to lattice dynamics. Cambridge university press, 1993. Vol. 4.
110. Born M. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford Univ. Press, 1966.
111. Devaraju M.K., Yin S., Sato T. Morphology control of cerium oxide particles synthesized via a supercritical solvothermal method // ACS Appl. Mater. Interfaces. ACS Publications, 2009. Vol. 1, № 11. P. 2694–2698.
112. Huignard A., Franville A., Gacoin, Thierry, Boilot J.-P. Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2003. P. 6754–6759.
113. Riwozki K., Haase M. Colloidal YVO₄:Eu and YP_{0.95}V_{0.05}O₄:Eu Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 12709–12713.
114. Yu M., Lin J., Fang J. Silica spheres coated with YVO₄: Eu³⁺ layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors // Chem. Mater. ACS Publications, 2005. Vol. 17, № 7. P. 1783–1791.
115. Yang E. et al. Kinetic Control over YVO₄: Eu³⁺ Nanoparticles for Tailored Structure and Luminescence Properties // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2014. Vol. 118, № 7. P. 3820–3827.
116. Sharma P.K. et al. Seeding effect in hydrothermal synthesis of nanosize yttria // J. Mater. Sci. Lett. Springer, 1998. Vol. 17, № 10. P. 823–825.
117. White W.B., Keramidas V.G. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. Elsevier, 1972. Vol. 28, № 3. P. 501–509.
118. Zhang K. et al. Enhanced luminescence and size effects of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles and ceramics revealed by x rays and Raman scattering // JOSA B. Optical Society of America, 2004. Vol. 21, № 10. P. 1804–1808.
119. Lancok J. et al. Influence of the PLD parameters on the crystalline phases and fluorescence of Eu: Y₂O₃ planar waveguides // Appl. Phys. A. Springer, 2004. Vol. 79, № 4-6. P. 1263–1265.
120. Kremenovic A. et al. A Y₂O₃: Yb nanoscale magnet obtained by HEBM: C_{3i}/C₂ site occupancies, size/strain analysis and crystal field levels of Yb³⁺ ions // Nanotechnology. IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 14. P. 145616.
121. Dilawar N. et al. A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides // Mater. Charact. 2008. Vol. 59, № 4. P. 462–467.
122. Martel J.F. et al. Crystal-field study of Sm³⁺ ions in Sm₂O₃, Sm³⁺:Gd₂O₃ and Sm³⁺:Y₂O₃ // J. Phys. Chem. Solids. Elsevier, 2000. Vol. 61, № 9. P. 1455–1463.
123. Ratnam B. V et al. White Light Emission from NaCaPO₄: Dy³⁺ Phosphor for Ultraviolet-Based White Light-Emitting Diodes // J. Am. Ceram. Soc. Wiley Online Library, 2010. Vol. 93, № 11. P. 3857–3861.
124. Lü Q. et al. Local thermal effect at luminescent spot on upconversion luminescence in Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanoparticles // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier, 2011. Vol. 176, № 14. P. 1041–1046.

125. Born M., Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon press, oxford, 1954.
126. Chang N.C., Gruber J.B. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in Y_2O_3 // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1964. Vol. 41, № 10. P. 3227–3234.
127. Buijs M., Meyerink A., Blasse G. Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 // J. Lumin. Elsevier, 1987. Vol. 37, № 1. P. 9–20.
128. Hang C. et al. Photoluminescence properties and energy transfer in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphors // Chinese Phys. B. IOP Publishing, 2014. Vol. 23, № 5. P. 57801.
129. Qin X. et al. Flame synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ nanophosphors using ethanol as precursor solvents // J. Mater. Res. 2005. Vol. 20, № 11. P. 2960–2968.
130. Zhang W.-W. et al. Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 376, № 3–4. P. 318–323.
131. Fujii T. et al. Photochromic behavior in the fluorescence spectra of 9-anthrol encapsulated in Si-Al glasses prepared by the sol-gel method // J. Phys. Chem. B. ACS Publications, 1997. Vol. 101, № 50. P. 10631–10637.
132. Murakami S. et al. Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe^{3+} , Eu^{3+} -doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K // Inorganica Chim. Acta. 2000. Vol. 300–302. P. 1014–1021.
133. Auzel F. Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials // Radiationless processes. Springer, 1980. P. 213–286.
134. Becker P.M., Olsson A.A., Simpson J.R. Erbium-doped fiber amplifiers: fundamentals and technology. Academic press, 1999.
135. Foster D.R. et al. Magnetic circularly polarized luminescence spectra of $\text{Eu}(\text{. beta. -diketonate})_3\text{X}_2$ complexes in nonaqueous solution // Inorg. Chem. ACS Publications, 1983. Vol. 22, № 26. P. 4002–4009.
136. Jia G. et al. Eu^{3+} spectroscopy: A structural probe for yttrium orthoborate phosphors // J. Phys. Chem. C. ACS Publications, 2010. Vol. 114, № 6. P. 2769–2775.
137. Blasse G., Bril A. Fluorescence of Eu^{3+} -Activated Sodium Lanthanide Titanates (NaLn_1-) // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1968. Vol. 48, № 8. P. 3652–3656.
138. Wiglusz R.J. et al. Hydrothermal preparation and photoluminescent properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ spinel nanocrystals // J. Lumin. Elsevier, 2010. Vol. 130, № 3. P. 434–441.
139. Resch-Genger U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // Nat. Methods. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 5, № 9. P. 763–775.
140. Beer D., Weber J. Photobleaching of organic laser dyes // Opt. Commun. Elsevier, 1972. Vol. 5, № 4. P. 307–309.

141. Kaminow I.P. et al. Photobleaching of organic laser dyes in solid matrices // *Appl. Opt.* Optical Society of America, 1972. Vol. 11, № 7. P. 1563–1567.
142. Eggeling C. et al. Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single-molecule detection: Evidence of two-step photolysis // *Anal. Chem.* ACS Publications, 1998. Vol. 70, № 13. P. 2651–2659.
143. Zrazhevskiy P., Sena M., Gao X. Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 39, № 11. P. 4326–4354.
144. Algar W.R., Tavares A.J., Krull U.J. Beyond labels: a review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction // *Anal. Chim. Acta.* Elsevier, 2010. Vol. 673, № 1. P. 1–25.
145. Probst J.J. et al. Luminescent nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics // *Expert Rev. Mol. Diagn.* Informa Healthcare London, 2012. Vol. 12. P. 49–64.
146. Texier I. et al. Luminescent up-converting nanocrystals for in vivo imaging // *Biomedical Optics (BiOS) 2007.* International Society for Optics and Photonics, 2007. P. 64490D – 64490D.
147. Chen W. Nanoparticle fluorescence based technology for biological applications // *J. Nanosci. Nanotechnol.* American Scientific Publishers, 2008. Vol. 8, № 3. P. 1019–1051.
148. Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. Biological applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano.* ACS Publications, 2011. Vol. 5, № 11. P. 8488–8505.
149. Shen J., Sun L.-D., Yan C.-H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications // *Dalt. Trans.* Royal Society of Chemistry, 2008. Vol. 9226, № 42. P. 5687–5697.
150. Hemmilä I., Laitala V. Progress in lanthanides as luminescent probes // *J. Fluoresc.* Springer, 2005. Vol. 15, № 4. P. 529–542.
151. Shen J. et al. Biocompatible bright YVO₄:Eu nanoparticles as versatile optical bioprobes // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20. P. 3708–3714.
152. Weissleder R., Ntziachristos V. Shedding light onto live molecular targets // *Nat. Med.* Nature Publishing Group, 2003. Vol. 9, № 1. P. 123–128.
153. Weissleder R. A clearer vision for in vivo imaging // *Nat. Biotechnol.* 2001. Vol. 19, № 4. P. 316.
154. Glanzmann T. et al. Time-resolved spectrofluorometer for clinical tissue characterization during endoscopy // *Rev. Sci. Instrum.* AIP Publishing, 1999. Vol. 70, № 10. P. 4067–4077.
155. Pitts J.D., Mycek M.-A. a. Design and development of a rapid acquisition laser-based fluorometer with simultaneous spectral and temporal resolution // *Rev. Sci. Instrum.* AIP Publishing, 2001. Vol. 72, № 7. P. 3061–3072.
156. Flock S.T. et al. Optical properties of Intralipid: a phantom medium for light propagation studies // *Lasers Surg. Med.* Wiley Online Library, 1992. Vol. 12, № 5. P. 510–519.