

УДК 535.37

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЛЮМИНОФОРА $Y_2O_3-Eu$

© 2022 г. С. В. Зайцев\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
“Институт физики твердого тела Российской академии наук”, Черноголовка, Россия

\*E-mail: szaitsev@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследована спонтанная люминесценция ионов  $Eu^{3+}$  в наночастицах  $Y_2O_3:Eu$  (5 ат. %), полученных низкотемпературным термолизом из аморфного прекурсора. В зависимости от методики синтеза, полученные наночастицы обладают различной морфологией и структурой, что существенно влияет на основные спектрально-кинетические характеристики легирующих ионов европия, такие как время свечения электронного перехода, дающего линии в красной области спектра, его интенсивность и максимум линии полосы переноса заряда.

DOI: 10.31857/S0367676522070304

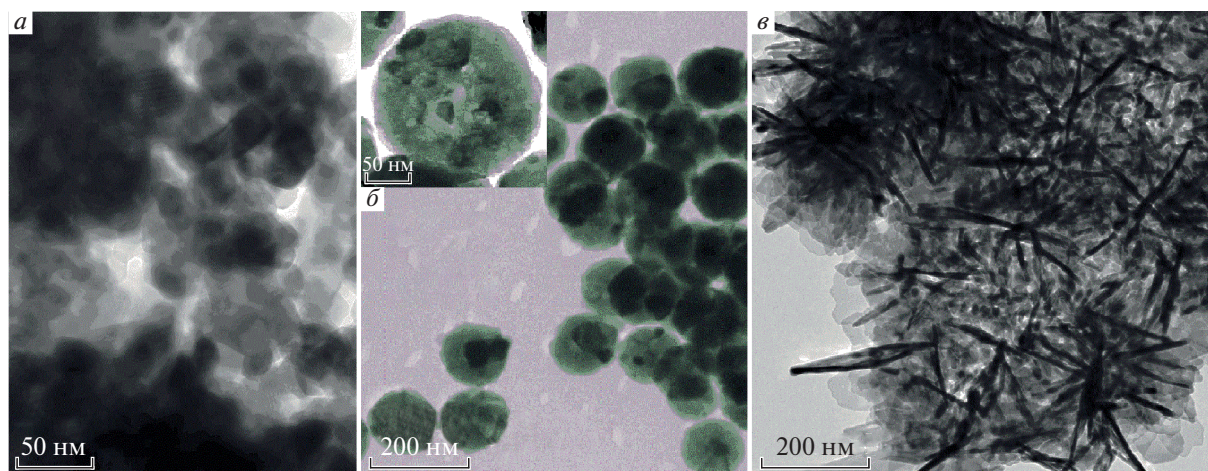
### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии формы и структуры наноразмерных тел размером порядка длины волны света или меньше на оптические явления выходит на первый план с развитием технологий [1, 2]. В наноматериалах происходит существенная модификация оптических свойств, например, изменяются времена спонтанной люминесценции атомов  $Eu$  в наносферах  $Lu_2O_3:Eu$  [3] или снижается порог лазерной генерации в нанокompозитах  $Y_2O_3-ZnO$  сферической формы [4]. В последние годы активно развиваются исследования наносфер на основе различных соединений редкоземельных металлов, в том числе простых оксидов  $Re_2O_3$  [5–7]. Редкоземельные оксиды привлекательны, поскольку проявляют превосходную физическую и химическую стабильность и набор различных физико-химических свойств: высокие значения относительной диэлектрической проницаемости (10–20) и величины поля пробоя диэлектрика ( $>1$  МВ/см) [8]. Оксиды  $(Y, Lu, Gd)_2O_3$  с большой величиной ширины запрещенной зоны  $E_g = 5–6$  эВ имеют огромный потенциал для различных применений в современной электронике и оптоэлектронике, на их основе получены эффективные фосфоры для разных спектральных областей [9]. Что важно для практических применений, наносферы редкоземельных оксидов с малой дисперсией диаметров ( $<15\%$ ) могут быть получены простым методом низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора с последующим термическим отжигом [3, 4, 7]. Изучено влия-

ние морфологии и внутренней структуры на основные люминесцентные свойства в различных наночастицах – агломерированных нанопорошках, наносферах и ультратонких нанопластинах  $Y_2O_3-Eu$  (5 ат. %), полученных разными вариантами метода низкотемпературного термолиза.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы три различных вида наночастиц состава  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ : нанокристаллы (образец № 1), наносферы диаметром  $d \approx 130$  нм (образец № 2) и нанопластины (образец № 3). Монодисперсные сферические частицы были получены гомогенным осаждением карбамидом  $((NH_2)_2CO$ , ос. ч.) аморфного полупродукта с его последующим низкотемпературным термолизом [3, 7]. В качестве исходных реагентов использовали оксид иттрия ( $Y_2O_3$ , 99.999%) и оксид европия ( $Eu_2O_3$ , 99.999%), которые растворяли в азотной кислоте рассчитанной концентрации для получения растворов  $Y(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$ . Для синтеза сферических частиц растворы  $Y(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$  вводили по каплям в водный раствор карбамида  $(NH_2)_2CO$ . После чего смесь нагревали до температуры  $T = 90^\circ C$  в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Полученный аморфный полупродукт выделяли трехкратным центрифугированием из бидистиллированной воды и однократным – из этилового спирта, после чего высушивали на воздухе при  $T = 50^\circ C$ . Полученный порошок отжигали при температуре  $T = 900^\circ C$  на воздухе в течение



**Рис. 1.** HRTEM изображение наночастиц  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ : нанокристаллов (образец № 1) (а), наносфер диаметром  $d \approx 130$  нм (образец № 2) (б) и нанопластин (образец № 3) (в). На вставке на рис. 1б показано увеличенное изображение отдельной наносферы.

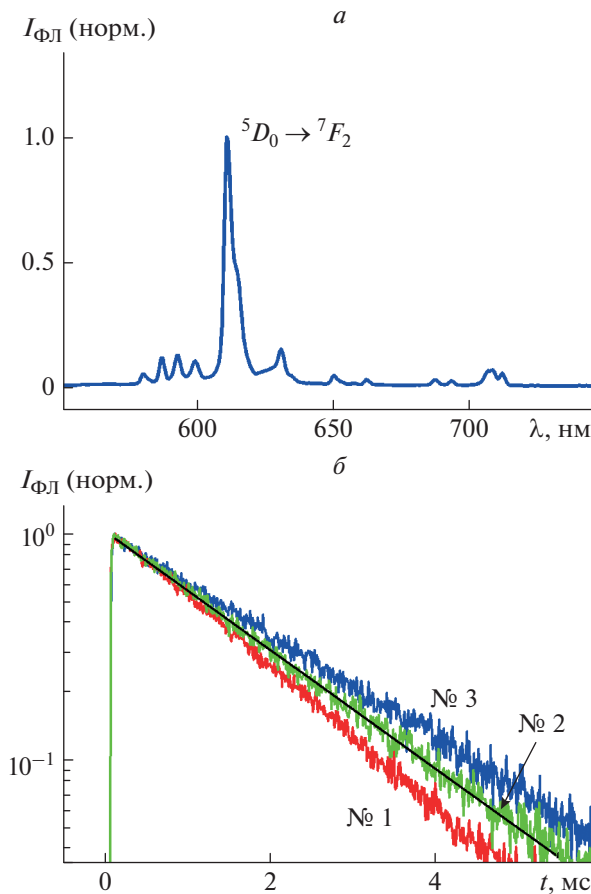
ние 2 ч для кристаллизации продукта. Вместо карбамида  $(NH_2)_2CO$  использовались карбонат аммония  $(NH_4HCO_3)$  и гидроксид аммония  $(NH_3 \cdot H_2O)$  для осаждения аморфных прекурсоров нанокристаллов (образец № 1) и нанопластин (образец № 3), соответственно. Их далее отжигали при температуре  $T = 900^\circ C$  на воздухе в течение 2 ч для кристаллизации продукта, аналогично наносферам. Содержание европия составляло  $\approx 5$  ат. % во всех образцах, что отвечает максимальной интенсивности люминесценции, согласно нашим предыдущим исследованиям [7]. Исследования морфологии и структуры наночастиц  $Y_2O_3:Eu^{+3}$  проводили с использованием широкого набора электронно-микроскопических методов на электронном микроскопе Titan 80-300, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HRTEM), режим одновременного сканирования и просвечивания (HAADF STEM) и энерго-дисперсионный анализ (EDX). Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (метод порошка) на дифрактометре “Siemens D-500 X-ray” (излучение  $CuK\alpha$ , графитовый монохроматор) в геометрии Брэгга–Брентано. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции поверхностью порошков. Пористость сфер определяли на основании данных по удельной поверхности, которую измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [10].

Оптические свойства образцов исследовали при комнатной температуре  $T = 300$  К или в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой. Резонансное импульсное возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К осуществлялось лазером на красителе LM 5400 (длина волны  $\lambda \approx 533$  нм, длительность импульса

$\sim 10$  нс, частота импульсов 15 Гц, энергия в импульсе  $\sim 5$  мДж), накачиваемого импульсным эксимерным лазером. Отметим, что  $\lambda \approx 533$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $Eu^{+3}$  [9]. Лазерное излучение фокусировалось на засыпанный в кварцевую кювету порошок, плотность лазерного возбуждения  $P_{exc}$  на поверхности образца варьировалась в широком диапазоне вплоть до  $100$  МВт/см<sup>2</sup>. При низких температурах (8–160 К) образцы исследовались в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой, импульсное возбуждение при этом осуществлялось твердотельным св-лазером ( $\lambda = 532.0$  нм), лазерный луч модулировался вращающимся механическим прерывателем (длина импульса  $\sim 0.4$  мс, частота  $\sim 30$  Гц). Спектры ФЛ записывались на спектрометре, оснащённом CCD и фотоумножителем ФЭУ-79 с регистрирующим временным интегратором BOXCAR Stanford SR 250, что позволяло получать как интегрированные по времени спектры ФЛ, так и записывать импульсы свечения. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались на установке, состоящей из лампы накаливания ДКСШ-150 (источник света), двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 нм). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии наночастиц  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ , полученных методом низкотемпературного термолиза: нанокристаллов (образец № 1), наносфер диаметром  $d \approx 130$  нм



**Рис. 2.** Спектр ФЛ наносфер  $Y_2O_3:Eu(5\%)$  со средним диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) при  $T = 300$  К (а). Импульсы свечения для линии  $\lambda \approx 611$  нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) в нанокристаллах (образец № 1), наносферах диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) и нанопластинках (образец № 3) при резонансном возбуждении импульсным лазером на красителе ( $\lambda_L \approx 533$  нм) и плотности импульсного возбуждения  $P_{exc} = 100$  кВт/см<sup>2</sup> (б). Прямая линия – пример моноэкспоненциальной подгонки для наносфер (образец № 2) со временем свечения  $\tau = 1.67$  мс.

(образец № 2) и нанопластин (образец № 3). Детальные электронно-микроскопические исследования структуры нанокристаллов и наносфер показали, что в этих образцах наночастицы имеют блочную (поликристаллическую) организацию и состоят из кристаллитов различной кристаллографической ориентации в интервале размеров 10–50 нм (рис. 1а и 1б). Очень интересный пример наночастиц показан на рис. 1в. Этот образец № 3 представляет собой агломерат очень тонких пластин толщиной  $\Delta \approx 4.1$ – $4.2$  нм, т.е.  $\sim 4$  постоянных решетки  $Y_2O_3$ . Пластины имеют квазидвумерную, часто неправильную форму с характерным размером в плоскости пластины 150–250 нм (рис. 1в), поэтому в дальнейшем будут

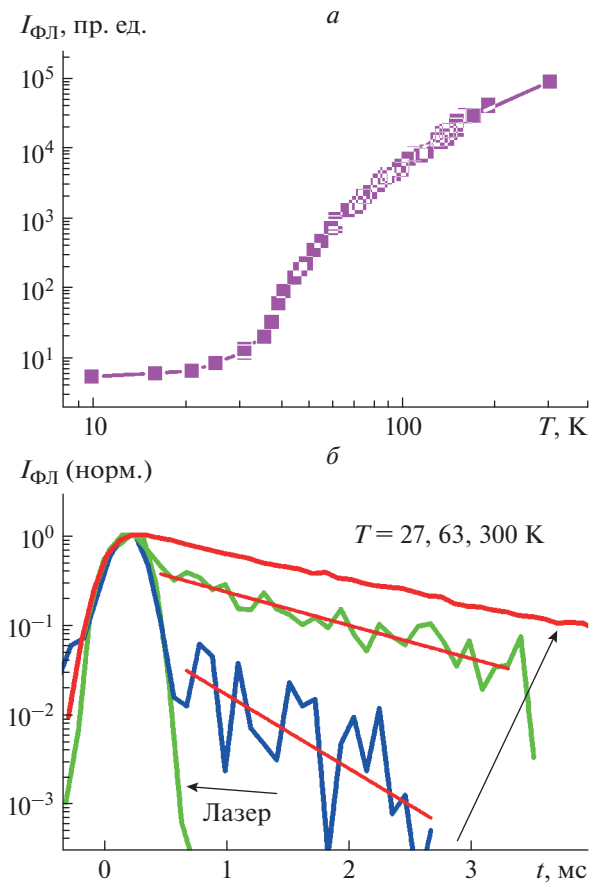
называться нанопластинами. Подробный анализ внутренней структуры сфер показал, что помимо поликристаллической организации, сферические частицы являются пористыми с размерами пор в мезодиапазоне ( $\sim 2$ – $50$  нм) [10]. Пористость частиц обусловлена особенностями метода их получения и является следствием выделения газообразных продуктов ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и др.) в процессе термолитиза аморфного полупродукта. Следствием открытой пористости является превышение экспериментальных значений удельной поверхности нанопорошков (данные метода БЭТ) из сфер  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  по сравнению с расчетными для идеальных безпористых сфер. Рентгеноструктурный анализ всех образцов нанокристаллов (порошков, наносфер и нанопластин)  $Y_2O_3:Eu(5\%)$  показал лишь кубическую модификацию оксида иттрия (группа  $Ia3$ ,  $a = 10.605$  Å, JCPDS No. 89-5592). Линейная зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации  $x$  атомов европия Eu свидетельствует об однородном замещении им атомов Y и образовании твердого раствора  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ . Конечная ширина дифракционных пиков для всех образцов также свидетельствует также о малости размеров кристаллитов. Размер кристаллитов  $L_{OKP}$  принимался равным области когерентного рассеяния (ОКР), которую рассчитывали по уравнению Селякова–Шеррера. Размер кристаллитов, оцененный из ширины наиболее интенсивного дифракционного пика  $hkl = 222$ , составляет  $L_{OKP} \approx 32$  нм для нанокристаллов (образец № 1),  $L_{OKP} \approx 43$  нм для наносфер (образец № 2) и  $L_{OKP} = 25$  нм для нанопластин (образец № 3).

На рис. 2а показан спектр ФЛ для образца № 2 (наносферы диаметром  $\sim 130$  нм) при комнатной температуре  $T = 300$  К и при малой плотности импульсного возбуждения  $P_{exc} \sim 10$  кВт/см<sup>2</sup>. Спектры других образцов (нанокристаллов и нанопластин), полученных используемым методом низкотемпературного термолитиза аморфного полупродукта, практически идентичны. Используемое резонансное возбуждение при  $\lambda \approx 533$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $Eu^{+3}$  [9]. Из возбужденного состояния  ${}^5D_1$  ион  $Eu^{+3}$  быстро безызлучательно релаксирует в более низкое возбужденное состояние  ${}^5D_0$ , которое имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния  ${}^7F_j$  ( $j = 0$ – $4$ ). Каждый из уровней  ${}^7F_j$  расщеплен кристаллическим полем, что приводит к тонкой структуре полос ФЛ (рис. 2а). Видно, что доминирующая в спектре люминесценции основная линия 611 нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) для ионов  $Eu^{3+}$  в позиции с симметрией  $C_2$  имеет красное плечо  $\sim 613$  нм, отвечающее центрам в более редко встречающейся позиции иона  $Eu^{3+}$  с симметрией  $S_6$  [9]. Характерной особенностью

стью свечения исследуемых наносфер является малая полуширина (1–2 нм) красных линий европия (переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ,  $j = 0-4$ ), что свидетельствует об отсутствии значительного неоднородного уширения, обусловленного кристаллическими дефектами материала наносфер. Отметим, что интенсивность ФЛ в нанокристаллах (образец № 1) в 2–3 раза выше, чем в наносферах (образец № 2), а в нанопластинках (образец № 3) наоборот, в 4–5 раз ниже, чем в наносферах, при одинаковых условиях возбуждения. Такую разницу можно объяснить различием в эффективности фотовозбуждения люминесценции в наночастицах разной геометрической формы. Действительно, сложная структура связанных фотонных состояний внутри наносфер существенным образом видоизменяет плотность фотонных состояний, что ослабляет вероятность вхождения возбуждающего лазерного излучения в наносферу [11]. В нанопластинках можно предположить сильное отражение света лазера, ослабляющее эффективность возбуждения люминофора с такой специфической морфологией, что требует отдельного рассмотрения и моделирования. Таким образом, геометрическая форма наночастиц люминофора имеет существенное влияние на его люминесцентную эффективность, определяемую как абсолютная интенсивность ФЛ люминофора при одинаковых условиях возбуждения. В то же время температурные зависимости интенсивности и кинетики ФЛ во всех образцах подобны (см. ниже), что свидетельствует о сравнимой плотности различных дефектов и других безызлучательных каналов, приводящих к температурному гашению свечения редкоземельных ионов. Отметим, что во всем исследуемом диапазоне плотности мощности резонансного возбуждения импульсным лазером ( $\lambda_L \approx 533$  нм) соотношение интенсивностей линий не изменяется, также не изменяется полуширина максимума линии 611 нм ( $\sim 1.5$  нм). В случае стимулированной люминесценции в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  наблюдалось спектральное сужение линии излучения [12]. Также во всех образцах зависимость интегральной по спектру интенсивности ФЛ линий 611–613 нм от плотности возбуждения  $P_{exc}$  остается линейной во всем диапазоне  $P_{exc}$ , тогда как в случае возникновения стимулированной люминесценции эта зависимость становится сверхлинейной [12]. В совокупности эти два обстоятельства свидетельствуют об отсутствии процессов стимулированной люминесценции во всех исследованных образцах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (5%) при используемых условиях резонансного фотовозбуждения.

При изучении кинетики люминесценции ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$  удобнее всего исследовать электронный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , дающий красное свечение с наиболее интенсивной линией ФЛ  $\sim 611$  нм. На

рис. 2б показаны нормированные кривые свечения для линии 611 нм при  $T = 300$  К. Видно, что после прихода лазерного импульса происходит быстрое нарастание интенсивности ФЛ до максимума (в пределах временного разрешения  $\sim 20$  мкс), после чего импульсы свечения спонтанной люминесценции моноэкспоненциально спадают с единым временем свечения  $\tau$ . Что интересно, наблюдается значительная разница времен затухания свечения в исследованных наночастицах: наименьшее  $\tau = 1.39$  мс демонстрируют нанопорошки (образец № 1), затем время возрастает до  $\tau = 1.67$  мс в наносферах (образец № 2) и наиболее значительный рост до  $\tau = 1.91$  мс происходит в образце № 3 (нанопластинки). Стандартная ошибка определения  $\tau$  при этом составляет 0.01 мс, что значительно меньше наблюдаемой разницы времен у разных образцов. Используемое резонансное фотовозбуждение при  $\lambda = 532.0$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  [9], поэтому падение интенсивности ФЛ при низких температурах (рис. 3а) связаны со спецификой резонансного фотовозбуждения с термически заселенного уровня  ${}^7F_1$ . После возбуждения ион  $\text{Eu}^{3+}$  из состояния  ${}^5D_1$  быстро безызлучательно релаксирует в более низкое возбужденное состояние  ${}^5D_0$ , которое имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния  ${}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ). Изучение температурного поведения кинетики ФЛ показало, что во всех образцах при  $T < 100$  К интенсивность ФЛ в красной области сильно падает (рис. 3а), а импульс свечения для линии 611 нм укорачивается и становится сравним с импульсом лазера при гелиевых температурах (рис. 3б). При азотных температурах  $T \sim 50-100$  К в импульсе возникает длинная компонента, которая становится доминирующей выше 100 К. С ростом температуры время свечения  $\tau(T)$ , определенное из экспоненциальной подгонки длинной компоненты, также растет и достигает значения  $\tau(300$  К) при  $T > 170$  К, что условно показано стрелкой на рис. 3б. Например,  $\tau(27$  К) = 0.53 мс, а  $\tau(63$  К) = 1.17 мс для наносфер (образец №2). Отметим, что при низких температурах из-за существенного уменьшения интенсивности ФЛ стандартная ошибка определения  $\tau$  возрастает до  $\sim 25\%$  ( $\sim 0.2$  мс). Таким образом, при  $T < 80$  К доминирует безызлучательный канал, связанный с гашением свечения редкоземельных ионов на различных дефектах. Кроме того, значение  $\tau$  также зависит от плотности импульсного фотовозбуждения  $P_{exc}$ , монотонно возрастающая с ростом  $P_{exc}$  согласно нашим предыдущим исследованиям [7, 13]. Рост  $\tau$  с ростом  $P_{exc}$  свидетельствует о постепенном насыщении безызлучательного канала сброса возбуждения для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , при этом полное насыщение не достигается



**Рис. 3.** Температурная зависимость интенсивности ФЛ для линии 611 нм в нанопластинках (образец № 3) (а). Нормированные кривые свечения линии 611 нм для наносфер  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$  диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) при  $T = 27, 63$  и  $300$  К (снизу вверх по стрелке) (б). Красные прямые линии – результаты одноэкспоненциальной подгонки. Фотовозбуждение твердотельным св-лазером ( $\lambda = 532.0$  нм) с вращающимся механическим прерывателем (частота  $\sim 30$  Гц).

даже при максимальных  $P_{\text{exc}}$ . При  $T \sim 300$  К увеличение  $\tau$  составляет  $\sim 0.2$  мс при изменении  $P_{\text{exc}}$  на три порядка величины [7, 13], что меньше наблюдаемой разницы времен в разных образцах при фиксированной  $P_{\text{exc}}$ . Отметим, что в случае развития процессов стимулированной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  распад интенсивности ФЛ на начальном этапе после лазерного импульса, наоборот, ускорялся ( $\tau$  уменьшался), а сам импульс свечения все более отклонялся от моноэкспоненциального с ростом  $P_{\text{exc}}$  [12]. Поскольку коэффициенты преломления  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  близки, то причиной такой существенной разницы люминесцентных свойств Eu может быть разница условий их фотовозбуждения, в первую очередь вероятности возбуждения иона  $\text{Eu}^{3+}$  ультрафиолетовым лазером на азоте (длина

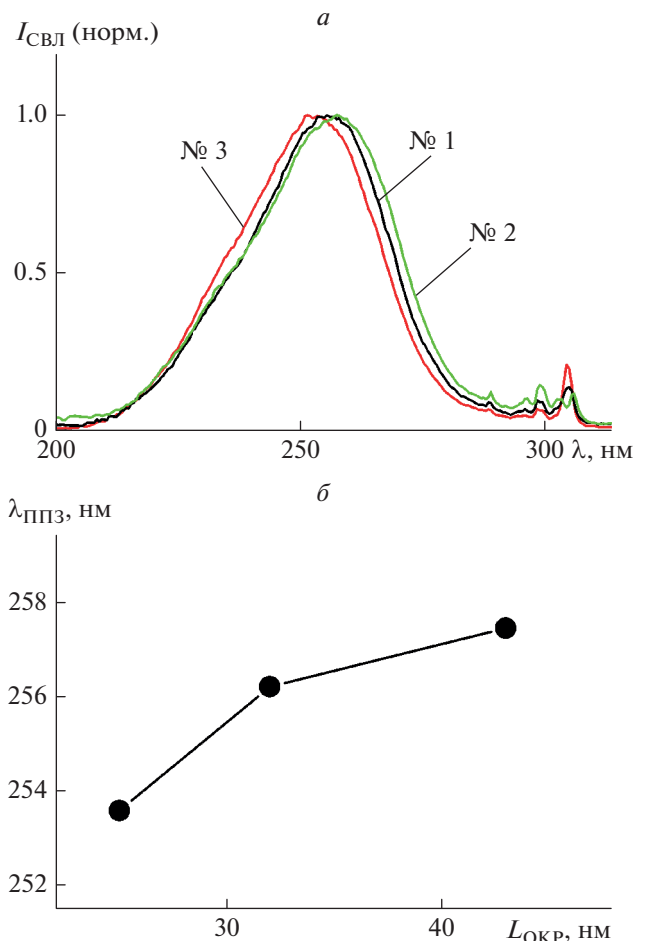
волны 337 нм) в работе [12]. Поэтому используемые в данной работе большие значения  $P_{\text{exc}}$  резонансного фотовозбуждения ( $\sim 533$  нм) вплоть до  $100$  МВт/см<sup>2</sup> могут быть недостаточно эффективными для перехода от режима спонтанной в режим стимулированной люминесценции.

Переходя к обсуждению наблюдаемого в эксперименте изменения  $\tau$  в разных образцах, необходимо отметить, что время затухания спонтанной люминесценции  $\tau$  определяется взаимодействием атомного диполя с флуктуациями электромагнитного поля в местоположении атома [14] и поэтому не является его чисто внутренним свойством. Кубическая зависимость плотности фотонных состояний от показателя преломления  $n$  материала в бесконечной среде приводит к изменению вероятности спонтанной люминесценции прямо пропорционально  $n : 1/\tau \sim n$ . Эффекты модификации локального поля окружающей атом средой приводят к более сложным зависимостям  $\tau$  от  $n$ , при этом на сегодняшний день имеется несколько конкурирующих подходов, каждый из которых имеет свои экспериментальные подтверждения (см. работы [14, 15] и ссылки там). Попытка применить полностью микроскопический подход предпринята в работе [14], где учитывалось как индивидуальное, так и коллективное поведение излучателей, а также наличие среды. Важно отметить, что в случае изначально неоднородных наноматериалов также необходимо ввести усредненный эффективный показатель преломления  $n_{\text{eff}}$ , что требует корректного пространственного усреднения микроскопических полей и является нетривиальной задачей [16, 17]. Рассмотрение модели эффективной среды в длинноволновом пределе показало, что такое усреднение предполагает размер отдельных нанозерен начиная от  $\sim 1-2$  нм для сохранения индивидуальных характеристик материала, но меньше длины волны света ( $\sim 0.1-0.2 \lambda$ ) [17]. Дело в том, что в реальных твердых средах флуктуации локального показателя преломления и связанного с ним локального поля на нанометровой шкале могут приводить к существенным флуктуациям времени жизни примесных центров, причем не только в неупорядоченных полимерах, но и в упорядоченных молекулярных поликристаллах [18]. В экспериментальной работе [19] было показано, что для активной области в виде пленки усреднение начинается при толщинах пленки начиная с  $\sim \lambda/4$ . Характерный размеры как сросшихся кристаллитов (10–50 нм), из которых состоят исследуемые наночастицы, так и мезопор ( $\sim 2-50$  нм) заведомо удовлетворяют этим критериям. Поскольку качественно близкое кристаллическое состояние материала матрицы  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  во всех образцах обуславливает схожесть их спектров люминесценции и возбуждения, мы предполагаем также если не

идентичное, то качественно и количественно одинаковое проявление эффектов локального поля в изучаемых наночастицах. Для понимания наблюдаемой разницы  $\tau$  в разных образцах, в первую очередь необходимо принять во внимание изменение усредненного (эффективного) показателя преломления каждого образца  $n_{eff}$  в сравнении с показателем преломления  $n$  объемного кристалла  $Y_2O_3:Eu$ . Влияние безызлучательного канала рекомбинации мы исключаем на основании очень слабой зависимости  $\tau$  от плотности импульсного фотовозбуждения  $P_{exc}$ , а также температурного поведения кинетики, как это обсуждалось выше. В случае изначально неоднородных наноматериалов необходимо ввести эффективный показатель преломления  $n_{eff}$ , что является нетривиальной задачей [16, 17]. В простейшем приближении для двухкомпонентной системы, состоящей из собственно люминесцентного материала с показателем преломления  $n_{bulk}$ , находящегося в окружающей его среде (в нашем случае вакуум или воздух) с показателем преломления  $n_{med} \approx 1$ , за  $n_{eff}$  принимают арифметически усредненный вклад каждой из компонент пропорционально ее удельному объему [20, 21]:

$$n_{eff} = \nu n_{bulk} + (1 - \nu)n_{med}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – фактор заполнения наночастицами объема образца. В работах [20, 21] было показано, что исследование зависимости  $\tau$  от  $n_{med}$  и условий синтеза позволяет определить фактор заполнения нанокерамики на основе формулы (1). Более того, управляемое изменение  $\nu$  в наностержнях  $Gd_2O_3:Eu$  также позволило изменять время спонтанной люминесценции  $\tau$  от 1.4 мс в случае плотных агломератов ( $\nu \rightarrow 1$ ) до 2.1 мс в очень разреженном случае ( $\nu \ll 1$ ) [22]. В нашем случае фактор заполнения среды максимален ( $\nu \rightarrow 1$ ) для образца № 1 (агломерированного порошка нанокристаллов), что наглядно видно при сравнении образцов на рис. 1. Именно этот образец демонстрирует наименьшее время  $\tau = 1.39$  мс, очень близкое к  $\tau = 1.4$  мс в плотных агломератах наностержней  $Gd_2O_3:Eu$  в работе [22]. Минимальное же значение  $\nu$  ( $\nu \ll 1$ ) очевидным образом будет у хаотично разбросанных ультратонких (~4 нм) нанопластинок в образце № 3 (рис. 1б). Ионы  $Eu^{3+}$  в таких нанопластинках расположены вблизи к границе с воздухом (~1–2 постоянных решетки  $a \approx 1.06 \text{ \AA}$ ), а сами нанопластинки агломерируются, образуя множественные полости, в силу чего естественно ожидать  $\nu \ll 1$ . Как результат, для нанопластинок найденное значение  $\tau = 1.91$  мс ближе всего ко времени спонтанной люминесценции  $\tau \sim 2.1$  мс в разреженном случае [22]. Что касается наносфер (образец № 2), они представляют промежуточный по фактору заполнения случай, что также естественным образом отразилось на про-



**Рис. 4.** Нормированные спектры возбуждения люминесценции (СВЛ), измеренные в спектральной позиции детектора  $\lambda \approx 611$  нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) в нанокристаллах (образец № 1), наносферах диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) и нанопластинках (образец № 3) при  $T = 300$  К (а). Зависимость максимума  $\lambda_{ППЗ}$  полосы переноса заряда (~250 нм) от размера кристаллитов  $L_{ОКР}$  (см. текст) (б).

межуточном значении  $\tau = 1.67$  мс. Таким образом, морфология наночастиц существенно влияет на структуру и плотность компоновки агломератов, что, в свою очередь, влияет на фактор заполнения наночастицами объема образца  $\nu$ . В конечном итоге эффективный показатель преломления образца  $n_{eff}$  может сильно отличаться от объемного показателя преломления люминесцентного материала  $n_{bulk}$ , что приводит к изменению времени спонтанной люминесценции  $\tau$  примесных редкоземельных ионов.

На рис. 4а приведены спектры возбуждения ФЛ в исследуемых образцах, измеренные в спектральной позиции детектора  $\lambda \approx 611$  нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). Видно, что доминирующая в спектре возбуждения линия с максимумом ~250 нм испытывает фиолетовый сдвиг при уменьшении размера кристаллитов  $L_{ОКР}$ , оцениваемого как размер

области когерентного рассеяния при рентгеноструктурном анализе. Характерной особенностью широкозонного оксида  $Y_2O_3:Eu$ , содержащего примесные ионы  $Eu^{+3}$ , является электронный переход из валентной зоны, образованной  $2p$  орбиталями кислорода  $O^{2-}$ , на нижайшую незаполненную  $4f$  орбиталь иона  $Eu^{+3}$  [9]. В спектрах возбуждения люминесценции этому переходу соответствует широкая полоса переноса заряда (ППЗ) с максимумом при  $\lambda_{ППЗ} \sim 250$  нм (см. рис. 4). Начиная с 1990-х годов и до настоящего времени, несмотря на активные исследования композиций  $Y_2O_3:Eu$ , остается открытым вопрос о поведении ППЗ в наноструктурированном  $Y_2O_3:Eu$  [23]. Более чем в половине работ экспериментальные данные показывают сдвиг ППЗ в красную область спектра по сравнению с объемным  $Y_2O_3:Eu$ , в то время как в другой части работ в нанокристаллах наблюдался фиолетовый сдвиг ППЗ (см. [23] и ссылки там). В обеих группах работ имеются прямые *ab initio* теоретические расчеты, или ссылки на расчеты, обосновывающие такое поведение. Можно предположить, что в зависимости от применяемой технологии получения наноматериалов возможны и реализуются ситуации, подпадающие под различные теоретические схемы. Отдельного исследования требует вопрос о влиянии различных поверхностных дефектов и их природе. В целом, такое поведение ППЗ в нанокристаллах свидетельствует о сложном характере и неоднозначности перестройки зонной схемы в этом классе материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние морфологии и структуры на люминесцентные свойства наночастиц  $Y_2O_3:Eu$  (~5 ат. %), полученных методом низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора. Установлено существенное влияние геометрических параметров, таких как форма и размер наночастиц, на абсолютную спектральную интенсивность и время свечения электронного перехода ионов  $Eu^{3+}$  в красной области спектра. Установлен фиолетовый сдвиг полосы переноса заряда при уменьшении размера кристаллитов. Наблюдаемые изменения времени спонтанной люминесценции находятся в согласии с теоретическими представлениями о необходимости введения эффективного (усредненного) показателя преломления  $n_{eff}$  вместо объемного для описания спонтанной люминесценции в агломератах нанокристаллов и других неоднородных материалах. Полученные результаты интересны с практической точки зрения как демонстрация возможности управления структурой наноматериалов и временем спонтанной люминесценции легирующих редкоземельных ионов.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chew H. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3410.
2. Климов В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 9. С. 1008; Klimov V.V. // Phys. Usp. 2003. V. 46. P. 979.
3. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 9. С. 1795; Gruzintsev A.N., Emel'chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. No. 9. P. 1895.
4. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Дулина Н.А. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1094; Gruzintsev A.N., Emelchenko G.A., Dulina N. A. et al. // Semiconductors. 2012. V. 46. P. 1072.
5. Xiaozhen Ren, Peng Zhang, Yu Han et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 72. P. 280.
6. Qi Zhu, Mei Xiong, Ji-Guang Li. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. No. 45. Art. No. 36122.
7. Zaitsev S.V., Yermolayeva Yu.V., Gruzintsev A.N. et al. // Mater. Res. Exp. 2014. V. 1. Art. No. 015004.
8. Liu G., Chen X. Handbook on the physics and chemistry of rare earths optical spectroscopy. N. Holland, 2007. V. 37. P. 132.
9. Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A. // Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 10. P. 725.
10. Bezukrovnyi O.S., Matveevskaya N.A., Yanovsky V.V., Tolmachev A.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 843.
11. Грузинцев А.Н. // Опт. и спектроск. 2014. Т. 117. № 5. С. 50; Gruzintsev A.N. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. P. 741.
12. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1198; Gruzintsev A.N., Emel'chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 1263.
13. Зайцев С.В., Ермолаева Ю.В., Матвеевская Н.А. и др. // Опт. и спектроск. 2017. Т. 122. № 6. С. 945; Zaitsev S.V., Ermolaeva Yu.V., Matveevskaya N.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. No. 6. P. 906.
14. Кузнецов Д.В., Перих Вл.К., Гладуш М.Г. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 742; Kuznetsov D.V., Roerich V.I., Gladush M.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 113. P. 647.
15. Dolgaleva K., Boyd R.W. // Adv. Opt. Photon. 2012. V. 4. P. 1.
16. Aspnes D.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1629.
17. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // УФН. 2007. Т. 177. С. 619; Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. // Phys. Usp. 2007. V. 50. P. 595.
18. Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshlev A.A., Naumov A.V. // Faraday Discuss. 2015. V. 184. P. 263.
19. LeBihan V., Pillonnet A., Amans D. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 113405.
20. Meltzer R.S., Feofilov S.P., Tissue B., Yuan H.B. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. Art. No. 14012.
21. Whiffen R. K., Antić Ž., Milićević B. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. Art. No. 8853.
22. Debasu M.L., Ananias D., Macedo Andreia G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. Art. No. 15297.
23. Wu L., Wen J., Qin Y. et al. // J. Rare Earths. 2011. V. 29. No. 11. P. 1009.

**Luminescence properties of nanostructured  $Y_2O_3$ –Eu phosphor****S. V. Zaitsev\****Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia**\*e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

Spontaneous luminescence of the Eu ions is studied in the nanoparticles  $Y_2O_3$ :Eu (5 at %), obtained by a low temperature thermolysis from the amorphous precursor. Depending on the details of the synthesis procedure, nanoparticles have different morphology and structure which strongly affect on their spectral and kinetics properties such as luminescence decay time, intensity, and maximum of the charge transfer band.