

УДК 541.64:546.65:535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. В. П. Смагин¹, *, А. П. Худяков¹¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Композиции синтезированы термическим разложением смеси трифторацетатов иттрия, европия и нитрата алюминия, выделенной из среды малополярного этилацетата. Методами колебательной и электронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлены зависимости состава, структуры и люминесценции композиций от состава предшественников и температуры синтеза. Показано, что основными фазами композиций в различных пропорциях являются $(Y_{1-x}Eu_x)F_3$, $(Y_{1-x}Eu_x)OF$ и смешанный оксид $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot Al_2O_3$. В зависимости от доли атомов фтора в составе европийсодержащих активаторных центров и под влиянием ионов алюминия зарегистрированы изменения относительной интенсивности полос в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции, мультиплетности $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ электронных переходов до максимальных значений, энергии расщепления наиболее интенсивных компонент $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -электронного перехода, эффективности преобразования энергии фононов оксидной матрицы в люминесцентное излучение. Полученные результаты позволяют синтезировать композиции с прогнозируемыми спектральными характеристиками.

Ключевые слова: неводный синтез, фторированные алюмоиттриевые композиции, лантаноиды, европий, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X20100140

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая керамика, монокристаллы и стекла на основе оксидов иттрия и алюминия входят в состав многих оптоэлектронных устройств. Оксиды иттрия и алюминия характеризуются высокой прозрачностью в видимой и ИК-области спектра, удовлетворительными термооптическими и механическими свойствами. Они образуют ряд твердых растворов. В оптике уже многие годы применяются их легированные фазы со структурой граната и перовскита. Несмотря на широкое применение, новые пути синтеза и свойства люминесцирующих лантанидсодержащих иттрий-алюминиевых оксидных композиций в настоящее время являются предметом многочисленных исследований [1–12].

В композициях на основе Y_2O_3 ионы Ln^{3+} , замещающие ионы Y^{3+} , занимают позиции с симметрией C_2 и C_{3i} . Они отличаются расположением вакансий иона O^{2-} в окружении катиона, расположенного в центре куба. Теоретически 24 катиона Ln^{3+} находятся в активаторных центрах с симметрией C_2 и 8 – в центрах с симметрией C_{3i} . Отклонения от тео-

ретического соотношения $C_2/C_{3i} = 3$ могут быть вызваны искажением кристаллической структуры, которое связано с различием радиусов ионов Ln^{3+} и Y^{3+} , внедрением в состав активаторных центров “чужих” атомов и другими факторами [13–16]. Активаторные центры различной симметрии отличаются оптическими характеристиками. В центрах с симметрией C_2 лантаноиды характеризуются большей вероятностью излучательных переходов [13].

Фторирование оксидных композиций является одним из способов влияния на оптические свойства. В зависимости от температуры и времени синтеза, а также от состава прекурсоров и концентрации фторирующего агента образуются смеси, содержащие фториды, оксиды и оксифториды составов MOF, $M_nO_{n-1}F_{n+2}$ и их нестехиометрические производные. При выборе соответствующих условий получают индивидуальные фазы, а также активированные структуры ядро/оболочка [17]. Атомы фтора, замещающая кислород в узлах кристаллической решетки и внедряясь в междоузлия, входят в состав активаторных центров. Это приводит к изменению энергии кристаллического поля и увеличению эффективности преобразования энергии

[18]. Повышается вероятность обменных процессов между активаторными центрами при соактивировании композиций [18, 19]. Кроме того, выход люминесценции увеличивается в результате уменьшения энергии фононов фторидной матрицы по сравнению с оксидной [20].

На первой стадии синтеза композиций получают их предшественники в виде порошков заданного состава, формы и размера частиц [13, 21]. Для их синтеза широко применяются золь-гель технологии [13, 22–27]. Преимущественно синтез проводят в водной среде с последующим отжигом продуктов при высоких температурах, которые зачастую превышают 1300°C [22, 24–26, 28, 29]. В качестве исходных веществ применяются соли азотной, угольной, уксусной кислот [13, 14, 26, 30]. Для введения фтора используется фторид аммония [31]. Водный синтез предшественников приводит к образованию в составе композиций О–Н-групп, тушащих люминесценцию ионов лантаноидов, высокой температуре синтеза, увеличивающей кристалличность и размер частиц [14], неравномерному распределению ионов Ln^{3+} в матрице.

В ранних работах [16, 32, 33] нами приведены результаты синтеза композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия из смеси предшественников, выделенных перед прокаливанием из среды этилацетата (ЭА), относящегося к группе малополярных органических растворителей, не смешивающихся с водой. В качестве исходных солей были применены трифторацетаты металлов. Использование ЭА минимизировало участие молекул воды в процессе синтеза композиций. Применение фторсодержащих солей уксусной кислоты позволило подготовить для прокаливания высококонцентрированные гелеобразные составы, а также исключило введение в исходные смеси фторсодержащих реагентов. В зависимости от условий синтеза получены интенсивно люминесцирующие композиции сложного состава в ряду $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_3-(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Компоненты композиций образовывали кристаллы размером 40–150 нм [34]. Вхождение атомов фтора в оксидные активаторные центры отражалось на спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции композиций [16, 32–34].

Цель данной работы состояла в изучении влияния состава исходных компонентов и температуры синтеза на фотолюминесценцию европийсодержащих композиций на основе фторированных оксидов иттрия и алюминия, синтезированных без использования воды на стадии приготовления термически разлагаемых смесей предшественников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композиций проведен в две стадии, по методике [16]. На первой стадии синтеза навески

трифторацетатов иттрия и европия растворяли в ЭА (“х. ч.”) с образованием истинного раствора, в раствор вводили навеску нитрата алюминия $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{“х. ч.”})$. Количество трифторацетата европия рассчитывали исходя из содержания ионов Eu^{3+} в конечном продукте, равного 1.0, 5.0 и 10 ат. % от содержания ионов иттрия. Навеску нитрата алюминия рассчитывали исходя из количества ионов Al^{3+} в конечном продукте, эквивалентного количеству ионов Y^{3+} ($\text{Y}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 1$). Раствор нагревали до кипения. При комнатной температуре растворитель испаряли до образования вязкой гелеобразной массы. На второй стадии синтеза образовавшиеся продукты помещали в муфельную печь и нагревали на воздухе при температурах 600, 800 и 900°C в течение 4 ч. После нагревания были получены белые кристаллические порошки.

ИК-спектры веществ зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Infracum FT 801 в диапазоне 4000–500 cm^{-1} , таблетки с КВг. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Электронные фотографии поверхности порошков зарегистрированы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 TESCAN. Спектры возбуждения и люминесценции зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Для регистрации спектров композиций, содержащих 10 ат. % ионов Eu^{3+} , в ряде случаев, был применен режим “низкая чувствительность детектора”. Образцы для исследования помещали в кварцевую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах композиций зарегистрированы малоинтенсивные полосы в области волновых чисел 1600–1000 cm^{-1} . Они связаны с остаточными С=О, С–О- и С–F-связями на поверхности частиц [30]. Наличие в спектрах низкочастотных полос ($<1000 \text{cm}^{-1}$) объясняется колебаниями связей Y–F, Al–O и Y–O в образовавшихся фторидах, оксифторидах и оксидах. В отличие от [16, 33] данные полосы хорошо разрешены, особенно в спектрах композиций, синтезированных при температуре 900°C. Появление структуры полос является свидетельством роста кристалличности продуктов с более однородной структурой [14]. Отметим практически полное отсутствие поглощения О–Н-групп при волновых числах $>3000 \text{cm}^{-1}$ в ИК-спектрах композиций, синтезированных в течение 4 ч при температурах 800 и 900°C. Это является следствием исключения воды как растворителя исходных веществ при приготовлении термически разлагаемых предшественников. В

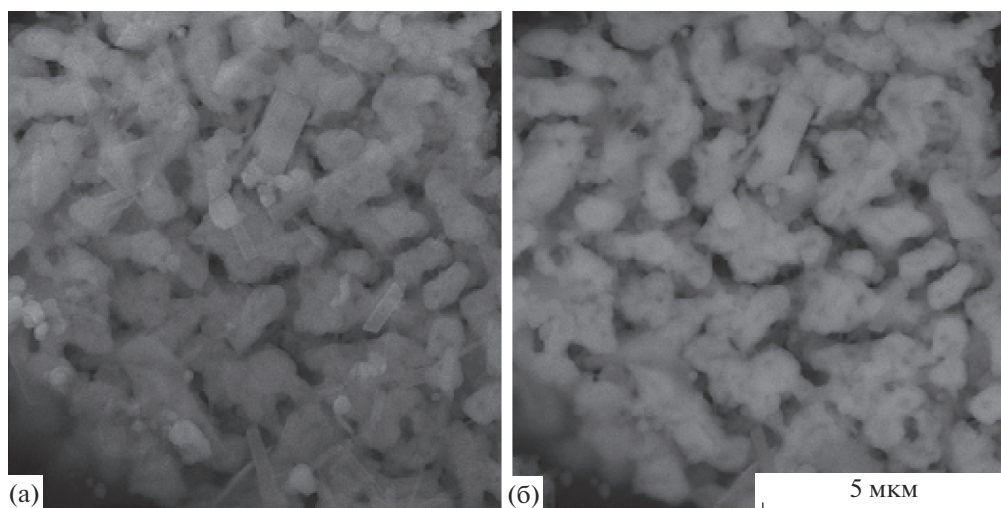


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности порошка, полученного из исходной смеси $Y(CF_3COO)_3 + Al(NO_3)_3 + \text{ЭА}$ в прямом (а) и отраженном (б) потоках электронов: $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч.

ИК-спектрах композиций, синтезированных при $t < 600^\circ\text{C}$, поглощение в данной области связано с гидроксиформами продуктов, образующимися при разложении кристаллогидратов солей [16, 32, 35]. Для уменьшения его интенсивности требуется увеличение времени температурной стадии синтеза.

На электронных фотографиях поверхности порошков, зарегистрированных в прямом (рис. 1а) и отраженном (рис. 1б) потоках электронов, наблюдаются агрегированные структуры длиной до 2 мкм, образованные сферическими частицами диаметром в несколько десятков нанометров.

По данным РФА (рис. 2), преобладающей фазой в продуктах, полученных при температуре 600°C , является $(Y_{1-x}Eu_x)F_3$ (ромбическая сингония, пр. гр. $R\bar{3}m$; параметры решетки, Å : $a = 6.365$, $b = 6.861$, $c = 4.400$; $Z = 4$; объем элементарной ячейки 192.18 Å^3 ; плотность 5.043 г/см^3). Также присутствует фаза $(Y_{1-x}Eu_x)OF$ (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}m$; параметры решетки, Å : $a = b = 3.801$, $c = 18.849$; $Z = 6$; объем элементарной ячейки 235.83 Å^3 ; плотность 5.235 г/см^3). В пределах погрешности метода зарегистрирована фаза $Eu(OH)_3$ (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}m$; параметры решетки, Å : $a = b = 6.328$, $c = 3.704$; $Z = 2$; объем элементарной ячейки 128.45 Å^3). Образование $Eu(OH)_3$ связано с молекулами воды в составе исходных солей, приводящими при термическом разложении трифтороацетатов лантанидов к образованию гидроксиформ продуктов [35].

Увеличение линейных размеров (параметр c) и объема элементарных ячеек, а также плотности соединений при введении ионов Eu^{3+} подтверждает их внедрение в кристаллическую структуру фторида и оксифторида иттрия. Самостоятельная фаза

оксида алюминия не зарегистрирована. Это, вероятно, связано с образованием смешанного фторида иттрия-алюминия, также отражающимся на кристаллографических характеристиках фторида иттрия.

В спектрах люминесценции композиций (600°C , 4 ч) наблюдается ряд характерных для ионов Eu^{3+} узких полос, связанных с ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_j$ -переходами 4f-электронов в основное электронное состояние (рис. 3). В отличие от результатов, полученных для композиций, не содержащих ионов Al^{3+} [16, 32, 33], наиболее интенсивной в спектрах фотолюминесценции является полоса магнитно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -электронного перехода. Разрешенными и интенсивными являются ее компоненты с максимумами 588 и 594 нм. Третья компонента проявляется в виде ступени на восходящей ветви полосы в области 586 нм (рис. 3). Она исчезает в спектрах композиций, содержащих 5.0 и 10 ат. % ионов Eu^{3+} . Это связано с уширением полос в результате искажения кристаллической структуры при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} .

Максимумы дублетной полосы сверхчувствительного электро-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -перехода находятся при 616 и 618 нм. Введение алюминия в состав композиций привело к уменьшению энергии штарковского расщепления 7F_2 -подуровня ионов Eu^{3+} . Максимумы соответствующих компонент в спектре люминесценции разделяют 2 нм. В то время как в спектрах люминесценции композиций, не содержащих ионов Al^{3+} , их расщепление превышает 9 нм [32, 33]. Увеличение энергии расщепления подуровня связывают с образованием оксифторидов [31], доля которых в составе данной

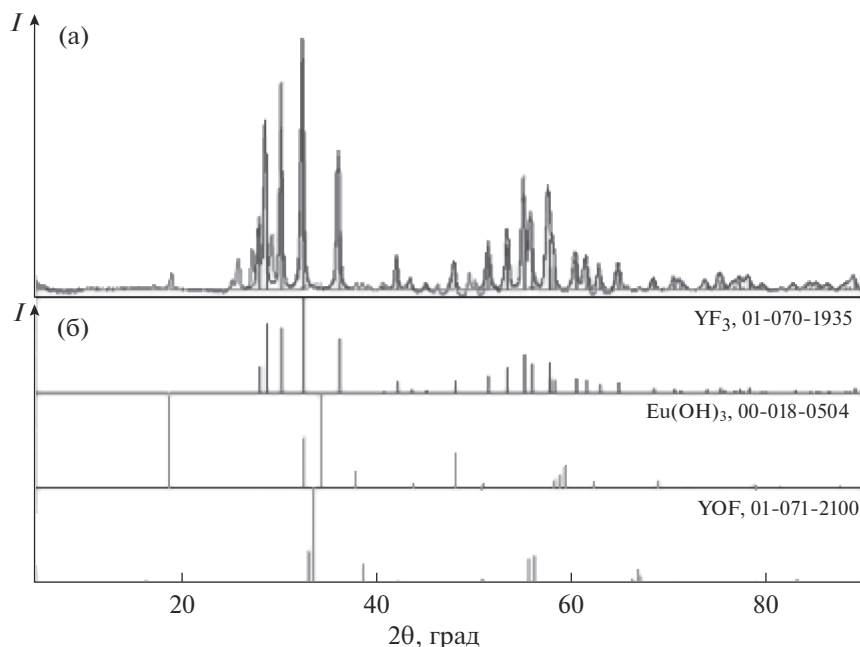


Рис. 2. Рентгенограмма (а) композиции и штрих-рентгенограммы (б) преобладающих компонентов композиции: $C_{Eu} = 5.0$ ат. %, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч.

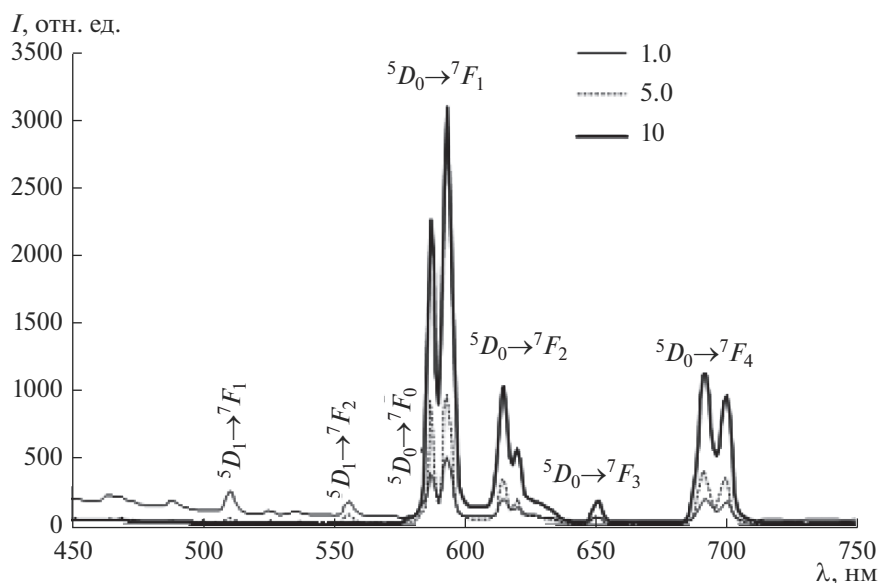


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394$ нм) композиций, синтезированных из исходных смесей $Y(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{ЭА}$ с концентрацией ионов Eu^{3+} , равной 1.0, 5.0 и 10 ат. %, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч.

композиции, на наш взгляд, под влиянием ионов Al^{3+} , не высока (рис. 2). Также, учитывая сильную зависимость интенсивности полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода от симметрии окружения ионов Eu^{3+} и зарегистрированное соотношение интенсивностей полос $I_{594} > I_{616}$ (рис. 3), отмечаем достаточно равномерное распределение ионов Eu^{3+} в матрице с преобладанием более симмет-

ричных активаторных центров. Подтверждением этого является рост интенсивности люминесценции композиций с увеличением в их составе концентрации ионов Eu^{3+} .

В спектрах возбуждения люминесценции композиций наблюдается серия узких полос, связанных с переходами $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} в возбужденные электронные состояния. Наиболее ин-

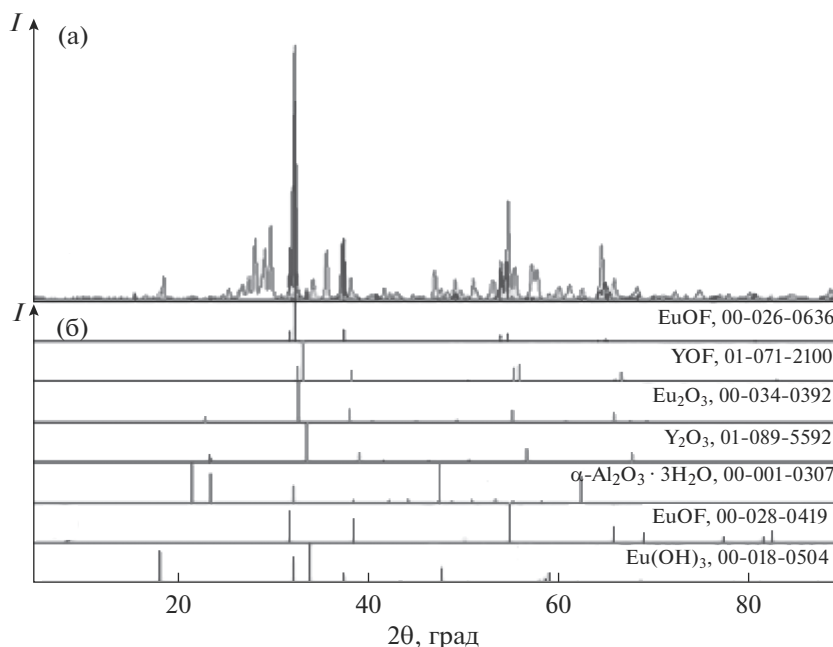


Рис. 4. Рентгенограмма (а) композиции и штрих-рентгенограммы (б) компонентов композиции: $C_{Eu} = 5.0$ ат. %, $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч.

тенсивной является полоса ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -электронного перехода ($\lambda_{\max} = 394$ нм). Полосы в области меньше 300 нм, связанные с переносом колебательной энергии оксоанионных групп кислородсодержащей матрицы на уровни ионов Eu^{3+} [18], а также с переходом электрона с полностью заполненной $2p$ -орбитали ионов O^{2-} на частично заполненную $4f$ -орбиталь ионов Eu^{3+} ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ -переход) [11, 36], имеют крайне низкую интенсивность. Этот результат соответствует данным РФА о преобладании в составе композиции фторидной фазы. Полоса ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -электронного перехода ($\lambda_{\max} = 466$ нм), интенсивно проявляющаяся в спектрах активированного ионами Eu^{3+} оксифторида иттрия [18], также является малоинтенсивной.

Результаты исследования композиций, синтезированных при температуре 800°C (4 ч), приведены в работе [37]. На основании РФА (табл. 1, рис. 4) сделан вывод о том, что преобладающими фазами в их составе являются смешанный европийсодержащий оксид иттрия-алюминия $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и оксифторид $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{OF}$. При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} увеличиваются линейные размеры и объемы элементарных ячеек фаз, образованных ионами европия (Eu_2O_3 и EuOF , табл. 1). Линейные размеры иттриевых фаз (YOF и Y_2O_3) увеличиваются при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} до 5.0 ат. %. Далее они практически не изменяются или уменьшаются. Объем элементарных ячеек иттриевых фаз уменьшается. При этом плотность иттриевых фаз увели-

чивается, а европиевых уменьшается. Наблюдаемые изменения параметров, происходящие с увеличением в составе композиций концентрации ионов Eu^{3+} , можно объяснить образованием смеси продуктов с взаимным распределением ионов иттрия и европия в европиевых и иттрий-алюминиевых оксидных и оксифторидных фазах. Присутствие в составе композиции, как и в предыдущем случае (600°C , 4 ч), фазы $\text{Eu}(\text{OH})_3$ в пределах погрешности метода показывает участие молекул воды, введенных в смеси в составе исходных веществ, в процессе формирования фазового состава продуктов, полученных при относительно низких температурах. В отличие от [32, 33], в присутствии ионов Al^{3+} фазы оксифторидов состава $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ в композициях не зарегистрированы. Самостоятельная фаза Al_2O_3 также не выявлена. Аморфная фаза в составе продуктов отсутствует. При увеличении в составе композиции концентрации ионов Eu^{3+} 1.0–5.0–10 ат. % (800°C , 4 ч) массовая доля оксидной фазы увеличивается. Процентное соотношение фаз $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{OF}$, соответственно увеличению концентрации ионов Eu^{3+} , изменяется: (77 и 23 мас. %)–(80 и 20 мас. %)–(94 и 6 мас. %).

Наиболее значимые отличия в спектрах люминесценции композиций, выявленные при увеличении температуры синтеза (600°C , 4 ч \rightarrow 800°C , 4 ч), заключаются в увеличении интенсивности полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода и последовательности изменения соотношения интен-

Таблица 1. Результаты РФА продуктов, синтезированных термическим разложением исходных смесей $Y(CF_3COO)_3 + Al(NO_3)_3 + Eu(CF_3COO)_3 + ЭА$, $C_{Eu} = 1.0, 5.0, 10$ ат. %; $t = 800^\circ C$, $\tau = 4$ ч

Фаза		Номер карточки (ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB))	ρ , г/см ³	Z	V , Å ³	α , β , γ , град	a , b , c , Å	α , β , γ , град
состав (содержание, %)	соединение (пр. гр.)							
$(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (77, 80, 94) [3.7]*	Y_2O_3 ($Ia\bar{3}$, куб.)	01-089-5592	5.092, 5.046, 5.062 5.289*	16	1178, 1189, 1185 1134*	90, 90, 90	1.0 ат. %: 10.56, 10.56, 10.56; 5.0 ат. %: 10.59, 10.59, 10.59; 10 ат. %: 10.58, 10.58, 10.58 10.43, 10.43, 10.43*	90, 90, 90
	Eu_2O_3 ($Ia\bar{3}$, куб.)	00-034-0392	—, 7.332, 7.015 7.231*	16	—, 1275, 1333 1293*	90, 90, 90	1.0 ат. %: — — — 5.0 ат. %: 10.84, 10.84, 10.84; 10 ат. %: 11.00, 11.00, 11.00 10.89, 10.89, 10.89*	90, 90, 90
	$\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	—	00-001-0307	—	—	—	—	—
$(Y_{1-x}Eu_x)OF$ (23, 20, 6) [96.3]*	YOF ($R\bar{3}m$, гекс.)	01-071-2100	5.132, 5.175, 5.400 5.216*	6	240.6, 238.5, 228.6 236.7*	90, 90, 120	1.0 ат. %: 3.820, 3.820, 19.04; 5.0 ат. %: 3.793, 3.793, 19.14; 10 ат. %: 3.740, 3.740, 18.87 3.802, 3.802, 18.90*	90, 90, 120
	$EuOF$ ($R\bar{3}m$, гекс.)	00-026-0636	7.736, 7.403, 7.324 7.513*	6	240.8, 251.6, 254.3 247.9*	90, 90, 120	1.0 ат. %: 3.822, 3.822, 19.04; 5.0 ат. %: 3.879, 3.879, 19.31; 10 ат. %: 3.892, 3.892, 19.39 3.855, 3.855, 19.26*	90, 90, 120
	$Eu(OH)_3$ —	$Eu(OH)_3$ ($R63/m$, гекс.)	00-018-0504	—	—	128.8, 126.2, 127.3 124.7*	90, 90, 120	1.0 ат. %: 6.345, 6.345, 3.695; 5.0 ат. %: 6.388, 6.388, 3.571; 10 ат. %: 6.349, 6.349, 3.645 6.336, 6.336, 3.586*

* $C_{Eu} = 5$ ат. %, $t = 900^\circ C$, $\tau = 4$ ч.

сивностей полос I_{614}/I_{594} : $2.9 \rightarrow 1 \rightarrow 2.4$, где I_{614} – интенсивность наиболее интенсивной компоненты полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода, I_{594} – интенсивность наиболее интенсивной компоненты полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -электронного перехода, при изменении концентрации ионов Eu^{3+} в составе композиции: $1.0 \rightarrow 5.0 \rightarrow 10$ ат. % [37]. Близость этого соотношения при концентрации ионов Eu^{3+} 1.0 ат. % к трем (2.9) соответствует данным РФА и полученным ранее результатам [16, 32, 33], указывающим на преобладание оксидной фазы. Ионы Eu^{3+} занимают в ней позиции, соответствующие C_2 - и C_{3i} -симметрии окружения, в отношении, близком к теоретическому (3) [38]. Наблюдается достаточно равномерное распределение ионов Eu^{3+} в кристаллической структуре. Выравнивание интенсивностей полос ($I_{614}/I_{594} = 1$) можно объяснить изменением симметрии симметрии активаторных центров при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} до 5 ат. %. Это связано с образованием оксидной фазы сложного состава. Методом РФА зарегистрированы фазы активированного оксида иттрия $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и оксида европия $(\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3$. Подтверждением их образования являются фазы Y_2O_3 и Eu_2O_3 с искаженными кристаллографическими характеристиками (табл. 1). При дальнейшем увеличении концентрации ионов Eu^{3+} их доля в центрах с симметрией C_2 увеличивается. Симметрия активаторных центров вследствие концентрационного фактора и несовпадения радиусов катионов понижается. Относительная интенсивность полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода увеличивается ($I_{614} > I_{594}$).

В спектрах возбуждения люминесценции композиций (800°C , 4 ч) увеличивается интенсивность полосы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -электронного перехода (466 нм) и полос в области 530 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ - и ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ -электронные переходы) (рис. 5, [37]). Также зарегистрирована широкая сложная полоса, связанная с переносом колебательной энергии оксоанионных групп (<300 нм) и переходами $2p$ -электронов ионов O^{2-} на $4f$ -орбиталь ионов Eu^{3+} (проявляется в диапазоне 225–280 нм с максимумом в области 256 нм) [11, 18, 36]. Возбуждение в эту полосу многократно увеличивает интенсивность люминесценции композиций [32]. Перераспределение интенсивностей отдельных компонент данной полосы связано с внедрением атомов фтора в состав активаторных центров при увеличении их концентрации, что соответствует увеличению концентрации трифторацетата европия в исходных реакционных смесях ($1.0 \rightarrow 5.0 \rightarrow 10$ ат. % Eu^{3+}). На присутствие фазы оксифторидов также указывает наличие длинноволновой компоненты этой сложной полосы в области длин волн 290–320 нм [18]. С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} наиболее

интенсивной становится полоса с максимумом 466 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). Отметим, что неоднородное уширение полосы в области >500 нм, наблюдавшееся в спектрах 1 и 2 (рис. 5), уменьшается (рис. 5, спектр 3). Уменьшение объясняем увеличением однородности структуры фторсодержащих продуктов при увеличении концентрации атомов фтора в их составе.

По данным РФА (рис. 6), при дальнейшем увеличении температуры синтеза до 900°C относительное процентное содержание оксидной фазы $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ оказывается равным 3.7 мас. %, а фазы оксифторида $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{OF}$ увеличивается до 96.3 мас. % (табл. 1). Этот результат соответствует данным работы [18], в которой отмечено преобладание в составе продуктов фазы оксифторида иттрия при температурах синтеза, превышающих 800°C .

В спектрах люминесценции композиций (900°C , 4 ч) появляется выраженная структура полос (рис. 7). Полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -электронного перехода проявляется в максимальной мультиплетности с максимумами 588, 592 и 599 нм. Из пяти возможных компонент полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода зарегистрировано четыре: с максимумами 612, 613 нм (ступень на ниспадающей ветви полосы), 615 и 630 нм. Полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -электронного перехода также является триплетной с максимумами компонент 695, 703 и 715 нм. С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} до 5 ат. % интенсивность данной полосы перераспределяется в пользу длинноволновой компоненты.

С достаточно большой интенсивностью проявляется полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -электронного перехода с максимумом в области 580 нм (рис. 7). Увеличение интенсивности данной полосы происходит при увеличении асимметрии активаторных центров [18, 31]. Такие центры могут быть сформированы в фазе оксифторида иттрия. Все сигналы у основания являются неоднородно уширенными. Наблюдающаяся спектральная картина соответствует сложному составу композиций, с дефектностью структуры фторсодержащих фаз, обусловленной присутствием ионов Al^{3+} , и незавершенностью формирования активаторных центров в течение выбранного времени синтеза при данной температуре.

С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} интенсивность полос в спектрах возбуждения люминесценции композиций (900°C , 4 ч) увеличивается (рис. 8). Наиболее интенсивными являются полосы, соответствующие электронным переходам ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (537 нм) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 нм). Изменение соотношения интенсивностей полос связано с формированием в их составе активаторных центров с большой долей атомов фтора [18, 31]. Это подтверждается изменением спек-

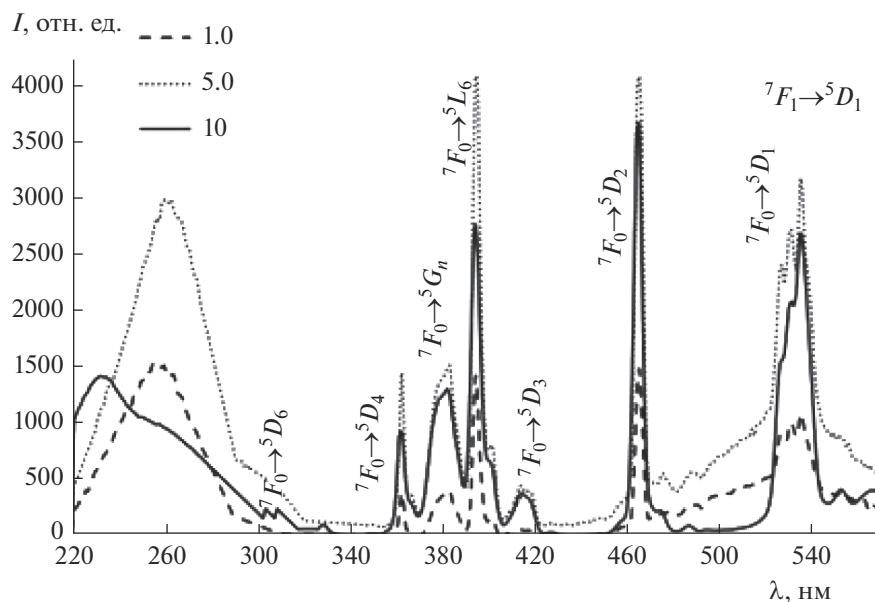


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{л}} = 615$ нм) композиций, синтезированных из исходных смесей $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{ЭА}$, концентрация ионов Eu^{3+} равна 1,0, 5,0 и 10 ат. % (зарегистрирован при настройке прибора “низкая чувствительность детектора”): $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч [37].

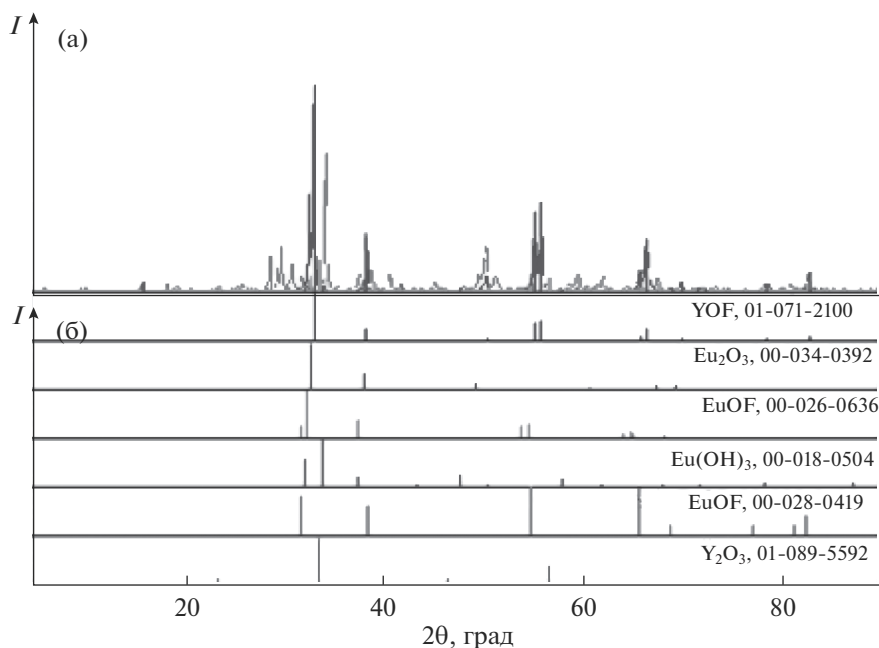


Рис. 6. Рентгенограмма (а) композиции и штрих-рентгенограммы (б) компонентов композиции: $C_{\text{Eu}} = 5.0$ ат. %, $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч.

тральной картины в области длин волн меньше 320 нм. Оно связано с изменением колебательной энергии оксоанионной матрицы при увеличении количества атомов фтора в составе активаторных центров [18].

На рис. 9 приведены спектры люминесценции композиций, содержащих 10 ат. % ионов Eu^{3+} ,

синтезированных при температурах 600, 800 и 900°C . Для композиций с наибольшей концентрацией ионов европия подтверждаются приведенные выше сведения об изменении спектров люминесценции при изменении температуры синтеза на стадии разложения выделенной из ЭА смеси предшественников. Эти изменения связаны с из-

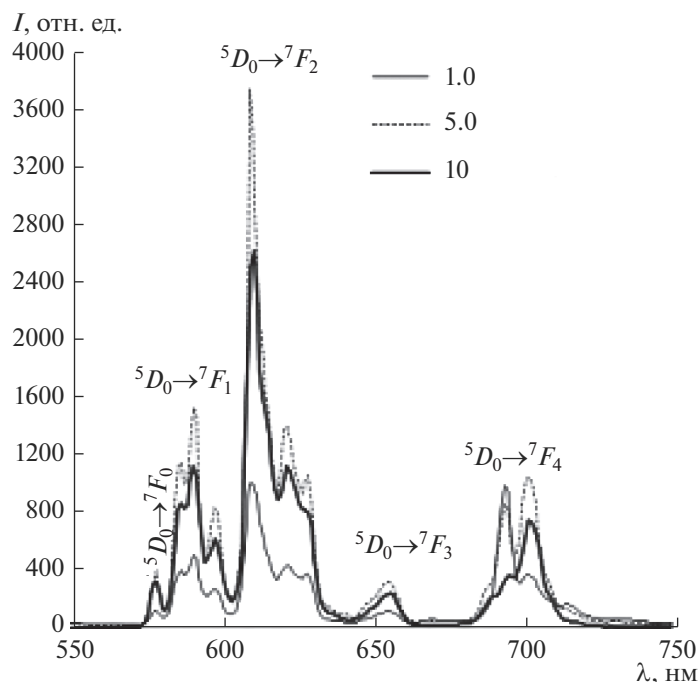


Рис. 7. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394 \text{ нм}$) композиций, синтезированных из исходных смесей $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{ЭА}$ с концентрацией ионов Eu^{3+} 1.0, 5.0 и 10 ат. % (зарегистрирован при настройке прибора “низкая чувствительность детектора”): $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4 \text{ ч}$.

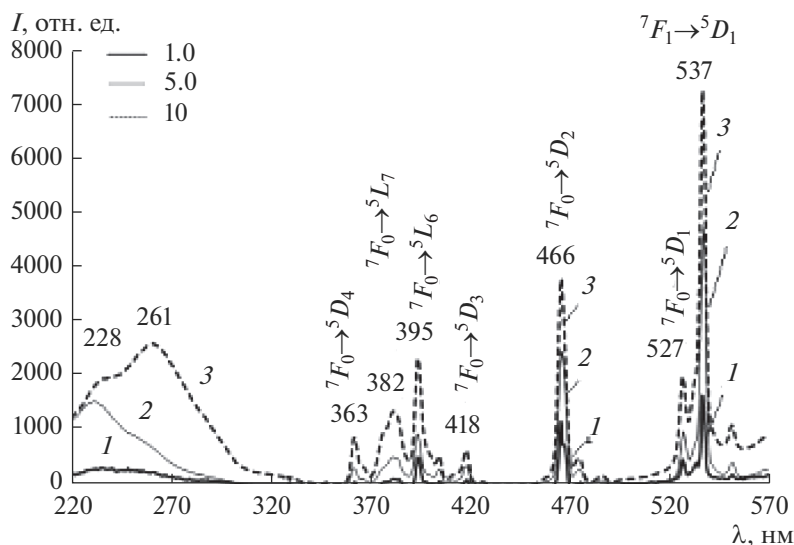


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{л}} = 612 \text{ нм}$) композиций, синтезированных из исходных смесей $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{ЭА}$, концентрация ионов Eu^{3+} равна 1.0 (1), 5.0 (2) и 10 ат. % (3): $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4 \text{ ч}$.

менением состава и структуры матрицы при различной температуре синтеза композиций с увеличением в составе исходной реакционной смеси концентрации фторсодержащего компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическим разложением предшественников, подготовленных на основе трифторацетатов

иттрия и европия, нитрата алюминия и этилацетата в качестве растворителя, получены люминесцирующие композиции фторидов, оксифторида и оксидов иттрия и алюминия. В результате применения солей трифторуксусной кислоты из исходных смесей исключен фторсодержащий реагент и при более низких температурах синтезируются композиции с предсказуемым составом и структурой фаз, характеризующиеся равномер-

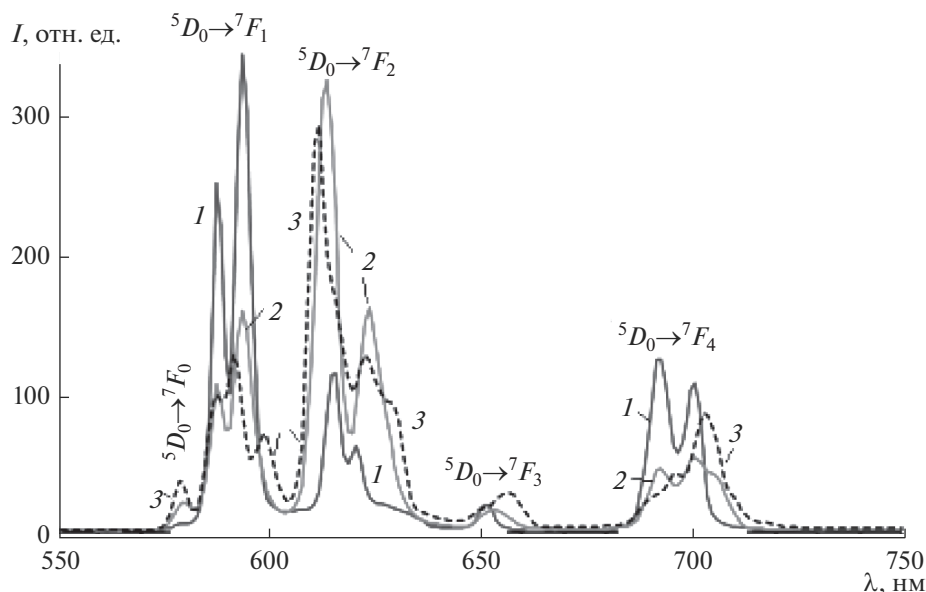


Рис. 9. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394$ нм) композиций, синтезированных из исходных смесей $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 + \text{ЭА}$ при температурах 600 (1), 800 (2) и 900°C (зарегистрирован при настройке прибора “низкая чувствительность детектора”) (3): $C_{\text{Eu}} = 10$ ат. %, $\tau = 4$ ч.

ным распределением активаторов. В результате применения несмешивающегося с водой малополярного этилацетата уменьшено негативное влияние молекул воды и образующихся гидроксоформ на люминесценцию композиций.

Показано, что внедрение в состав композиций атомов фтора и алюминия, а также температурные условия синтеза прогнозируемо отражаются на соотношениях интенсивностей полос люминесценции магнитно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - и сверхчувствительного электродипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронных переходов, мультиплетности ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$ электронных переходов, энергии расщепления наиболее интенсивных компонент ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -электронного перехода, структуре и распределении интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции, а также на эффективности преобразования энергии фоновых колебаний оксидной матрицы в люминесцентное излучение.

Зарегистрированные спектральные изменения подчеркивают влияние предшественников и условий синтеза на состав и структуру активаторных центров, определяющих симметрию окружения ионов Eu^{3+} и действующую на них энергию кристаллического поля. Они указывают на возможность применения данного синтеза для получения композиций с прогнозируемыми спектральными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников Томского государственного университета А.А. Бирюкова и С.А. Кузнецову за регистрацию спектров люминесценции и рентгенограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikesue A., Aung Y.L., Taira T. et al.* Progress in Ceramic Lasers // Ann. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397–429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.011205.152926>
2. *Maciel Glauco S., Rakov N., Zanon R.A. de S. et al.* Red Photoluminescence in NdAlO_3 Crystalline Ceramic Powders Prepared by Combustion Synthesis // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 465. P. 258–260. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.062>
3. *Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. и др.* Лазерная керамика ИАГ и Y_2O_3 из неагломерированных наноразмерных порошков // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 1028–1036. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090048>
4. *Cabello-Guzmán G., González D., Caro-Díaz C. et al.* Preliminary Evaluation of the Up-Conversion Emission of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}-\text{Yb}$ Thin Films Prepared by a Solid State Photochemical Deposition Method // J. Lumin. 2018. V. 204. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.034>
5. *Yang T., Xiang Q., Feng L. et al.* Yttrium-Based Metal-Organic Frameworks: Controllable Synthesis, Growth Mechanism and the Phase Transformation to $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors // J. Lumin. 2019. V. 214. Article number: 116567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116567>

6. *Yin D., Wang J., Tang D. et al.* Fabrication and Microstructural Characterizations of Lasing Grade Nd:Y₂O₃ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 12. P. 7462–7468.
<https://doi.org/10.1111/jace.16671>
7. *Pavasaryte L., Katelnikovas A., Momot A. et al.* Eu³⁺-Doped Ln₃Al₅O₁₂ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) Garnets: Synthesis, Characterization and Investigation of Structural and Luminescence Properties // *J. Lumin.* 2019. V. 212. P. 14–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.005>
8. *Boyarintseva Y., Neicheva S., Zhmurin P. et al.* Optical Study of Y_{3-x}Gd_xAl₅O₁₂:Ce Crystals Grown From the Melt // *Opt. Mater.* 2019. V. 96. Article number: 109283
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109283>
9. *Jiang N., Zhao Y., Ge L. et al.* Fabrication and Kw-Level Mopa Laser Output of Planar Waveguide YAG/Yb:YAG/YAG Ceramic Slab // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 4. P. 1758–1767.
<https://doi.org/10.1111/jace.16040>
10. *Jusza A., Piramidowicz R., Lipińska L. et al.* Short Wavelength Emission Properties of Tm³⁺ and Tm³⁺+Yb³⁺ Doped LaAlO₃ Nanocrystals and Polymer Composites // *Opt. Mater.* 2019. V. 97. P. 109365.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109365>
11. *Ćiré A., Stojadinović S.* Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃ and Y₂O₃:Ln³⁺ (Ln = Eu, Er, Ho) Films Synthesized by Plasma Electrolytic Oxidation of Yttrium Substrate // *J. Lumin.* 2020. V. 217. Article number: 116762.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116762>
12. *Panahibakhsh S., Bahramian R., Jaberi M., Jelvani S.* Control of Defects and Their Luminescence Properties in Nd:YAG Crystals by Laser Irradiation // *J. Lumin.* 2020. V. 218. Article number: 116813.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116813>
13. *Back M., Massari A., Boffelli M. et al.* Optical Investigation of Tb³⁺-Doped Y₂O₃ Nanocrystals Prepared by Pechini-Type Sol-Gel Process // *J. Nanopart Res.* 2012. V. 14. Article number: 792.
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-0792-x>
14. *Помелова Т.А., Баковец В.В., Корольков И.В. и др.* Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора Y₂O₃:Eu³⁺ // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 12. С. 2410–2419.
15. *Antic B., Rogan J., Kremenovic A. et al.* Optimization of Photoluminescence of Y₂O₃:Eu and Gd₂O₃:Eu Phosphors Synthesized by Thermolysis of 2,4-Pentanedione Complexes // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. № 24. Article number: 245702.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/24/245702>
16. *Смагин В.П., Худяков А.П.* Влияние условий синтеза на люминесценцию европийсодержащих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 1. С. 67–79.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19010147>
17. *Tian Y., Chen B., Hua R. et al.* Fabrication and Luminescent Enhancement of Eu³⁺-Doped Y₂O₃@YOF Core–Shell Nanocrystals // *J. Nanosci Nanotechnol.* 2011. V. 11. № 11. P. 9631–9635.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5312>
18. *Уклеина И.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь: СтГУ, 2005. 158 с.
19. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* Неорганические нанофториды и композиты на их основе // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 12. С. 1193–1211.
20. *Rakov N., Maciel G.S.* Comparative Study of Er³⁺ and Tm³⁺ Co-Doped YOF and Y₂O₃ Powders as Red Spectrally Pure Up-Converters // *Opt. Mater.* 2013. № 35. P. 2372–2375.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.037>
21. *Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. и др.* Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 890–899.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152>
22. *Zhang J., Zhang Z., Tang Z. et al.* Luminescent Properties of Y₂O₃:Eu Synthesized by Sol–Gel Processing // *J. Mater. Proc. Technol.* 2002. V. 121. № 2–3. P. 265–268.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01263-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01263-8)
23. *Chong M.K., Pita K., Kam C.H.* Photoluminescence of Y₂O₃:Eu³⁺ thin Film Phosphors by Sol–Gel Deposition and Rapid Thermal Annealing // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 1. P. 213–217.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.09.016>
24. *Cho J.Y., Ko K.Y., Do Y.R.* Optical Properties of Sol–Gel Derived Y₂O₃:Eu³⁺ Thin-Film Phosphors for Display Applications // *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. № 7–8. P. 3373–3379.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.029>
25. *Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T.* Luminescent Properties of Rare Earth (Er, Yb) Doped Yttrium Aluminium Garnet thin Films and Bulk Samples Synthesized by an Aqueous Sol-Gel Technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 7. P. 1707–1715.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.001>
26. *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. С. 335–343.
27. *Matonova D.V., Kolesnikov I.E., Manshina A.A. et al.* Modified Pechini Method for the Synthesis of Weakly-Agglomerated Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 189. P. 245–251.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.025>
28. *Anh T.K., Benalloul P., Barthou Ch. et al.* Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y₂O₃ Nanomaterials Doped with Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ Ions // *J. Nanomater.* 2007. V. 2007. Article ID 48247. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1155/2007/48247>
29. *Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Komarov A.A. et al.* Nd:Y₂O₃ Nanopowders for Laser Ceramics // *Opt. Mater.* 2007. V. 29. № 10. P. 1236–1239.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.06.018>
30. *Wen T., Luo W., Wang Y. et al.* Multicolour and Up-Conversion Fluorescence of Lanthanide Doped Vernier Phase Yttrium Oxyfluoride Nanocrystals // *J. Mater.*

- Chem. C. 2013. V. 1. № 10. P. 1995–2001.
<https://doi.org/10.1039/c3tc00642e>
31. *Rakov N., Guimarães R.B., Lozano B.W., Maciel G.S.* Structural and Spectroscopic Analyses of Europium Doped Yttrium Oxyfluoride Powders Prepared by Combustion Synthesis // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. Article number: 043517.
<https://doi.org/10.1063/1.4816623>
32. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Мицужева З.В.* Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций $(Y_2O_3-YOF):Ln(III)$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 851–860.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17080103>
33. *Смагин В.П., Худяков А.П., Еремина Н.С.* Синтез и люминесценция европийсодержащих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 11. С. 1404–1413.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18110193>
34. *Худяков А.П., Смагин В.П., Стручева Н.Е., Затонская Л.В.* Неводный синтез и люминесценция композиций $(YF_3-Y_2O_3):Eu^{3+}$ // *Ползуновский вестн.* 2019. № 2. С. 106–112.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.021>
35. *Белый В.И., Расторгуев А.А., Ремова А.А. и др.* Изомерия в димере тригидрата трифторацетата тербия(III) // *Журн. структур. химии.* 2002. Т. 43. № 4. С. 634–641.
36. *Alarcón-Flores G., García-Hipólito M., Aguilar-Frutis M. et al.* Synthesis and Fabrication of $Y_2O_3:Tb^{3+}$ and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin Films for Electroluminescent Applications: Optical and Structural Characteristics // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 149–150. P. 34–42.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.020>
37. *Смагин В.П., Худяков А.П., Бирюков А.А.* Люминесценция ионов Eu^{3+} в матрице фторированной алюмоиттриевой композиции // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 2. С. 274–280.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.02.48879.566>
38. *Манаширов О.Я., Зверева Е.М., Воробьев В.А.* Сравнительное исследование различных классов люминофоров, активированных ионами Yb^{3+} , при ИК возбуждении // *Вестн. Южного науч. центра РАН.* 2012. Т. 8. С. 38–49.