

УДК 535.34

**КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРО- И
НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Eu}_{1-x}\text{Er}_x\text{PO}_4$** В. Е. Божевольнов¹, В. Б. Гутан, В. Ф. Комаров¹, Л. Н. Иванов¹, Ю. П. Тимофеев

В области (0.4 – 0.8 мкм) исследованы спектры катодолюминесценции микро- и нанокристаллов $\text{Eu}_{1-x}\text{Er}_x\text{PO}_4$; обнаружены переходы $^5D_2 - ^7F_j$ в ионе Eu^{3+} , тонкая структура которых существенно отличается для нано- и микрокристаллов. Обсуждаются причины взаимного влияния ионов Er^{3+} и Eu^{3+} на соотношения полос в спектрах катодолюминесценции.

В работе исследованы особенности спектров катодолюминесценции в области 0.4 – 1.6 мкм микро- и нанокристаллов ортофосфатов европия, в том числе и с переменной концентрацией Er^{3+} . Образцы получены по описанной ранее методике [1] при комнатной температуре. Нанокристаллы имели игольчатую форму с длиной частиц 100 нм и толщиной 3 – 5 нм. При их термообработке ($T = 1000^\circ\text{C}$, время 1 час) образовывались микрокристаллы безводных ортофосфатов редких земель с размерами около 10 мкм.

Электронное возбуждение образцов осуществлялось при постоянном ускоряющем напряжении 15 кВ и плотности тока $5 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$. Регистрация спектров свечения проводилась с применением монохроматора МДР-3 и фотоумножителя ФЭУ-38. Образцы исследовались в виде спрессованных таблеток толщиной около 1 мм, нанесенных на алюминиевую подложку. Измерения проводились при 77 и 300 К.

В нанокристаллических образцах, особенно при 77 К, основное свечение сосредоточено в синей области спектра (473 – 483 нм). Его интенсивность примерно в 20 раз выше, чем интенсивность оранжево-красной полосы Eu^{3+} (580 – 640 нм), которая обычно доминирует в других кристаллических решетках [2 – 4], в том числе и в поликристаллах EuPO_4 , полученных по другим методикам (напр., [5]) (рис. 1).

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

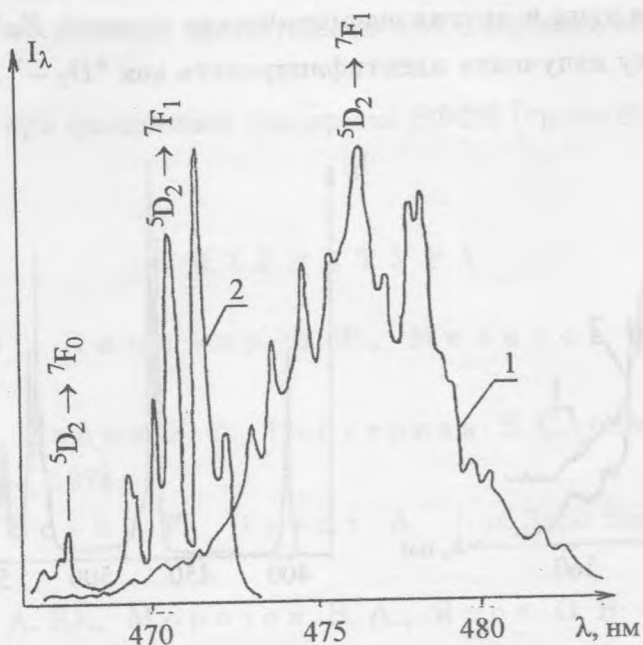


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции нанокристаллов (кривая 1) и микрокристаллов (кривая 2) образцов EuPO_4 в синей области спектра ($T = 77 \text{ K}$).

Необходимо отметить, что в кристаллах EuPO_4 [5] в спектрах возбуждения наблюдались переходы ${}^7F_j - {}^5D_{1,2}$, соответствующие синей области спектра. Свечение с уровней ${}^5D_{1,2}$ наблюдалось только в кристаллических матрицах, характеризующихся низкой локальной симметрией кристаллического поля, возникающей при введении примесей трехвалентных ионов лантаноидов [6], причем это свечение уступало в интенсивности оранжево-красному свечению ${}^5D_0 - {}^7F_j$.

Синяя полоса люминесценции обладает общей шириной около 450 см^{-1} и явно выраженной тонкой структурой (до 10 линий), которые соответствуют полному штарковскому расщеплению 5D_2 мультиплета (5 линий) и 7F_1 (3 компоненты) в кристаллических полях с низкой симметрией (C_{2v}), типичных для ортофосфатов редкоземельных элементов. Вместе с тем в нанокристаллах эта полоса (473 – 483 нм) существенно сдвинута в длинноволновую область (на 300 см^{-1}) по сравнению с той же полосой обычных прокаленных микрокристаллов (466 – 473 нм) и имеет несколько большую ширину (350 см^{-1} вместо 270 см^{-1}) (рис. 1). При этом положение наиболее коротковолновых линий этой полосы (переход ${}^5D_2 - {}^7F_0$) удовлетворительно согласуется с положением соответ-

ствующих линий в спектрах возбуждения микрокристаллов EuPO_4 [5], что позволяет определить положение этих и других энергетических уровней Eu^{3+} с точностью около 5 см^{-1} , а синюю полосу излучения идентифицировать как ${}^5D_2 - {}^7F_{0,1}$ переход.

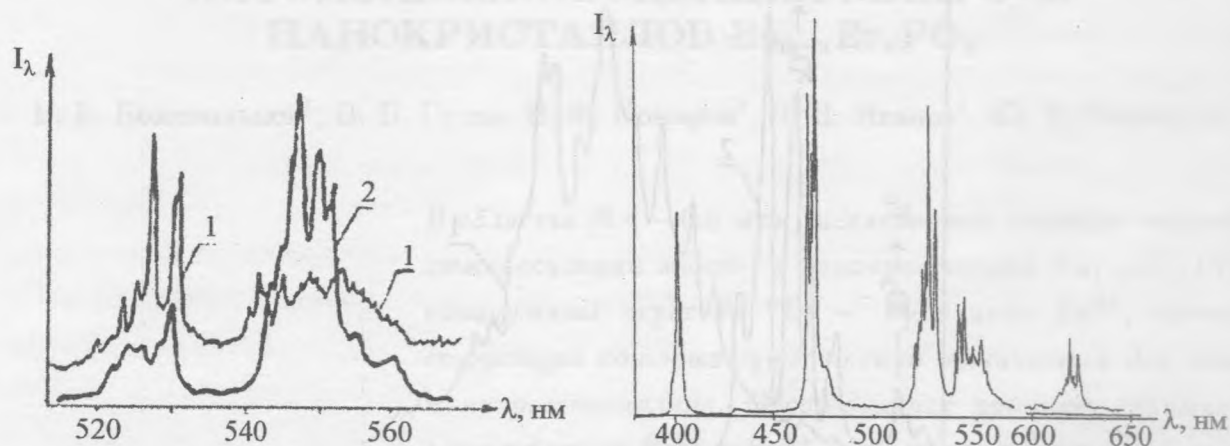


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции микрокристаллов $\text{EuPO}_4 - \text{Er}$ в зеленой области (300 K): кривая 1 – 3% Er; кривая 2 – 30% Er.

Рис. 3. Спектры катодолуминесценции микрокристаллов $\text{EuPO}_4 - \text{Er}$ (10%) в видимой области ($T = 300 \text{ K}$).

При введении ионов Er^{3+} в EuPO_4 и повышении их концентрации появляются новые полосы свечения в видимой области спектра, соответствующие известным оптическим переходам [7]. Так, наиболее коротковолновая полоса в синей области спектра (400 – 405 нм) соответствует переходу ${}^2H_{9/1} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Свечение в зеленой области спектра (область 519 – 532 нм и 542 – 560 нм) интерпретируется как переходы с ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ на ${}^4I_{15/2}$, соответственно, в ионе Er^{3+} (рис. 2, 3). Длинноволновая полоса (542 – 560 нм) становится преобладающей при концентрации эрбия свыше 10% вес. Вместе с тем существенно возрастает интенсивность вышеуказанного излучения Eu^{3+} как в голубой, так и в оранжево-красной области (рис. 3).

Полученные данные свидетельствуют о спектроскопической возможности идентификации нанокристаллов в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{Er}_x\text{PO}_4$ и сильном взаимном влиянии ионов Eu^{3+} и Er^{3+} , что может быть связано с образованием парных центров $\text{Eu}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ и безызлучательным переносом энергии электронных возбуждений между этими ионами, чему благоприятствует хорошее соответствие в расположении некоторых их энергетических уровней.

ческих уровней (например, ${}^5D_3(Eu^{3+})$ и ${}^2H_{9/12}(Er^{3+})$ вблизи $24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Полученные данные свидетельствуют в пользу преимущественного переноса энергии от ионов Er^{3+} к ионам Eu^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 00-03-32644).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чалиян А. Г., Комаров В. Ф., Мелихов И. В. ЖНХ, **41**, 533 (1996).
- [2] Гайдук М. Н., Золин В. Ф., Гейгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М., Наука, 1974.
- [3] Raigent C., Boshi P., Daodi A. J. of Solid State Chemistry, **43**, 190 (1982).
- [4] Романенко А. Ю., Морозов В. А., Янов О. В. Неорган. материалы, **35**, 864 (1997).
- [5] Dexter C. J., Maurico T. R., Faucher M. D. J. Luminescence, **69**, 203 (1996).
- [6] Полуэктов Н. С., Ефрюшина Н. П., Гава С. А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев, Наукова Думка, 1976.
- [7] Каминский А. А., Антипенко Б. М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М., Наука, 1989.

Поступила в редакцию 28 декабря 2001 г.