

Нанокристаллитная природа высокосимметричных $Ce^{4+} - Eu^{3+}$ -центров в кварцевых гель-стеклах

© Г.Е. Малашкевич, В.Н. Сигаев*, Г.И. Семкова, Б. Шампаньон**

Институт молекулярной и атомной физики Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125190 Москва, Россия

** University of Lyon-1,
69622 Villeurbanne cedex Lyon, France

E-mail: malash@imaph.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2003 г.
В окончательной редакции 24 июля 2003 г.)

На основе исследования спектрально-люминесцентных свойств кварцевых гель-стекло, соактивированных ионами Ce^{4+} и Eu^{3+} , а также данных рентгенофазового анализа и малоуглового рассеяния нейтронов сделан вывод о нанокристаллитной природе формирующихся в них сложных $Ce^{4+} - Eu^{3+}$ -центров с высокосимметричными оксокомплексами $Eu(III)$. Такие центры характеризуются низкой эффективностью электронно-колебательного взаимодействия ионов Eu^{3+} с матрицей, а диаметр соответствующих кристаллитов при используемых условиях синтеза и концентрациях соактиваторов составляет ~ 10 nm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф02Р-003), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-81002) и программы НАТО „Наука — миру“ (грант N Sfp 977980).

Как известно [1–3], соактивация Ln^{3+} -содержащих кварцевых гель-стекло ионами Ce^{4+} может сопровождаться образованием двух типов сложных $Ce^{4+} - Ln^{3+}$ -оптических центров, один из которых характеризуется высокой, а второй — низкой симметрией входящих в них оксокомплексов $Ln(III)$. При этом характер спектров люминесценции высокосимметричных оксокомплексов, как правило, более типичен для кристаллических матриц, чем для стеклообразных, хотя кристаллическая фаза в слабелегированных образцах не выявлена. Этот факт с учетом обнаруженного ослабления кросс-релаксационного тушения люминесценции ионов Nd^{3+} для высокосимметричных $Ce^{4+} - Nd^{3+}$ -центров [3] дает основание предположить, что такие центры представляют собой оксидные наночастицы, в которых ионы Ln^{3+} окружены оксокомплексами $Ce(IV)$. Однако, в целом процесс образования подобных центров изучен явно недостаточно. Более того, наличие нанонеоднородностей в рассматриваемых стеклах не было подтверждено прямыми структурными методами. Восполнение этого пробела — цель настоящей работы.

1. Материалы и методика эксперимента

Опытные образцы получены путем прямого перехода „золь-гель-стекло“ по методу, описанному в [4]. Активация осуществлялась пропиткой пористых ксерогелей растворами хлоридов церия и европия с различной кон-

центрацией C . Спекание ксерогелей до состояния прозрачного стекла проводилось на воздухе при $T = 1250^\circ C$ и идентичных температурно-временных условиях. Все реактивы имели квалификацию ОСЧ.

Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно, приводились к единице в максимуме и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dn/d\lambda$ от λ . Разложение сложных спектральных полос на индивидуальные составляющие и определение их бариев центров осуществлялось известными методами компьютерной обработки.

Наличие в стеклах кристаллических фаз контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 ($\lambda = 1.54184$ nm). Субмикроскопическое строение стекол исследовалось методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Зависимость интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния $q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ [5] исследовалась в диапазоне $0.01 < q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ на дифрактометре D11 высокопоточного атомного реактора Института Лауэ–Ланжевена в Гренобле. Размеры неоднородностей оценивались в приближении Гинье [6] (по наклону прямолинейного участка кривой МУРН в координатах $\ln I - q^2$ в области малых q в предположении о статистически равномерном распределении частиц сферической формы в однородной матрице). Используемые образцы представляли собой диски диаметром примерно 15 и толщиной 10 mm.

2. Результаты

На рис. 1 приведены СЛ (*a*) и СВЛ (*b*) низко- (кривые 1, 3) и высокосимметричных (кривые 2, 4) $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центров в области переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ в исследованном стекле с $C_{CeCl_3} = 2$ и $C_{EuCl_3} = 1$ mass%. Полуширины полос возбуждения $\Delta\lambda_{exc}$ и регистрации $\Delta\lambda_{reg}$ составляли для обзорных спектров соответственно 3 и 1.0 nm, $T = 298$ K. На вставках представлены СЛ этих оптических центров в области нерасщепляющейся $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -полосы, приведенные в максимуме к единице и записанные с высоким разрешением ($\Delta\lambda_{exc} = 1$ и $\Delta\lambda_{reg} = 0.3$ nm) при $T = 77$ K, и их СВЛ в области электронно-колебательной компоненты перехода $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, записанные в увеличенном масштабе при $T = 298$ K ($\Delta\lambda_{exc} = 3$ и $\Delta\lambda_{reg} = 1$ nm). Как видно, при переходе от низкосимметричных центров, возбуждаемых в $f-f$ -полосах ионов Eu^{3+} (кривая 1, $\lambda_{exc} = 395$ nm), к высокосимметричным, возбуждаемым через сенсбилизатор (кривая 2, $\lambda_{exc} = 320$ nm), имеет место не только значительное снижение коэффициента ветвления люминесценции в электродипольных переходах, но и многократное сужение полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. При регистрации

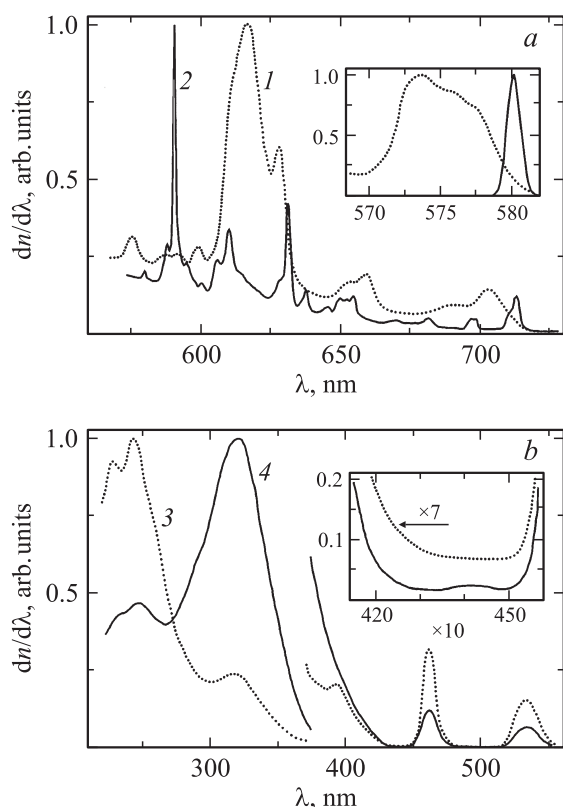


Рис. 1. Спектры люминесценции (*a*) и ее возбуждения (*b*) $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центров в кварцевом стекле с $C_{CeCl_3} = 2$ и $C_{EuCl_3} = 1$ mass%. λ_{exc} , nm: 320 (2) и 395 (1). λ_{reg} , nm: 591 (4) и 615 (3). $\Delta\lambda_{exc}$, nm: 1 (вставка *a*) и 3 (обзорные спектры и вставка *b*). $\Delta\lambda_{reg}$, nm: 0.3 (вставка *a*) и 1 (обзорные спектры и вставка *b*). $T = 77$ (вставка *a*) и 298 K (обзорные спектры и вставка *b*).

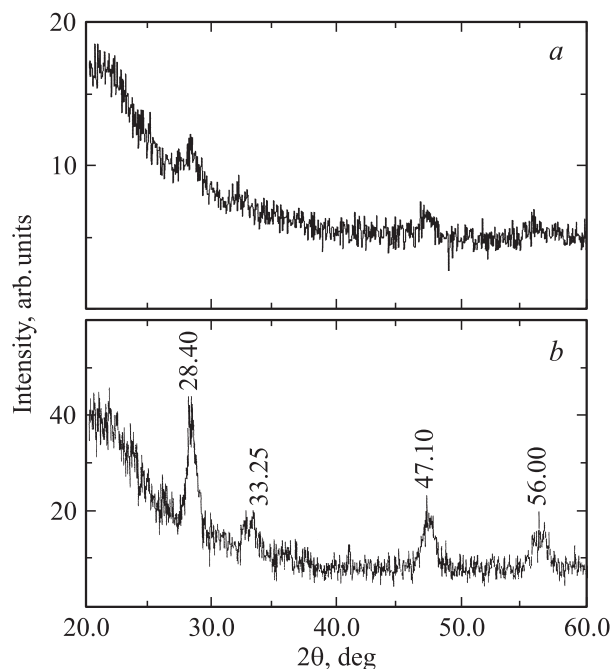


Рис. 2. Дифрактограммы $Ce-Eu$ -содержащих кварцевых гель-стекло с $C_{CeCl_3} = 2$ и $C_{EuCl_3} = 1$ mass% (*a*), $C_{CeCl_3} = 6$ и $C_{EuCl_3} = 0.6$ mass% (*b*).

люминесценции на длине волны $\lambda_{reg} = 617$ nm, т.е. в области максимального отношения интенсивности в спектре низкосимметричных центров к интенсивности в спектре высокосимметричных, в СВЛ наблюдается достаточно интенсивная электронно-колебательная компонента при $\lambda \sim 440$ nm (кривая 3, см. вставку). При регистрации в области максимальной интенсивности люминесценции высокосимметричных центров ($\lambda_{reg} = 591$ nm) эта компонента не обнаруживается (кривая 4).

На рис. 2 приведены дифрактограммы $Ce-Eu$ -содержащих кварцевых гель-стекло с $C_{CeCl_3} = 2$ и $C_{EuCl_3} = 1$ mass% (*a*) и $C_{CeCl_3} = 6$ и $C_{EuCl_3} = 0.6$ mass% (*b*). Как видно, стекло с малой концентрацией соактиваторов характеризуется наличием размытых, но достаточно явных полос при углах $2\theta \approx 28, 47$ и 56° , а также признаками полосы при $2\theta \approx 33^\circ$. Для высокоактивированного стекла наблюдается существенное увеличение интенсивности и сужение этих полос, а также появление в несколько раз более слабых полос при $2\theta \approx 59.0, 69.2, 76.5, 78.9, 88.2$ и 95.2° (на рис. 2 не показаны). Дифрактограммы неактивированных стекол каких-либо признаков наличия кристаллических образований не обнаруживают.

На рис. 3 приведены кривые МУРН неактивированного кварцевого гель-стекла (кривая 1) и стекла с $C_{CeCl_3} = 2$ и $C_{EuCl_3} = 1$ mass% (кривая 2). Как видно, для неактивированного стекла интенсивность МУРН не зависит от q (стекло однородно на наномасштабе), а соактивированное стекло содержит наноразмерные неоднородности. Кривыми МУРН, подобными кривой 2,

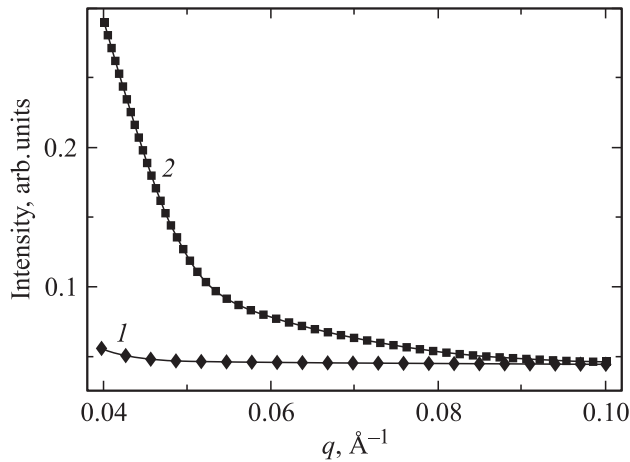


Рис. 3. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от вектора рассеяния для неактивированного кварцевого гель-стекла (1) и Ce-Eu-содержащего стекла с $C_{\text{CeCl}_3} = 2$ и $C_{\text{EuCl}_3} = 1$ mass% (2).

характеризуются и однолегируемые церием стекла. Следует отметить, что варьирование температурно-временных условий синтеза, а также техники легирования и концентрации активатора сопровождается заметными изменениями угла наклона линейного участка кривой МУРН в координатах $\ln I - q^2$.

3. Обсуждение результатов

Одним из ключевых моментов в решении поставленной задачи — выяснении природы высокосимметричных $\text{Ce}^{4+}\text{-Eu}^{3+}$ -центров — является анализ СЛ и СВЛ, приведенных в вставках рис. 1. В первую очередь обращает на себя внимание многократное уменьшение полуширины полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} при переходе от низкосимметричных центров к высокосимметричным. Реализуемое для последней значение $\Delta\lambda$ указанной полосы составляет 1.0 nm ($\Delta\tilde{\nu} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$), т.е. близко к полуширине одноименной полосы в оксидах ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ для основного типа центров при $T = 298 \text{ K}$) [7], и в 3 раза меньше полуширины, характерной для Eu-содержащих кварцевых гель-стекол при селективном лазерном возбуждении и $T = 77 \text{ K}$ [8]. Это может служить весомым аргументом в пользу нанокристаллитной природы высокосимметричных центров, тем более, что в случае малых размеров таких кристаллитов доля их „поверхностных“ ионов и соответственно неоднородное уширение будет существенно выше, чем в порошках оксидов. Кроме того, реальная полуширина полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для высокосимметричных центров может оказаться существенно уже наблюдаемой в нашем эксперименте, так как весьма слабая интенсивность этой полосы из-за уменьшения эффективности возбуждения рассматриваемых центров

с понижением T^1 не позволила использовать более высокое спектральное разрешение. Вторым аргументом в пользу нанокристалличности высокосимметричных центров является отсутствие в их СВЛ выраженной электронно-колебательной компоненты перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (ср. кривые 3 и 4). Вычисление энергетического интервала между барицентрами соответствующих полос на кривой 3 дает величину $\tilde{\nu} \approx 1080 \text{ cm}^{-1}$, которая близка к волновому числу валентных колебаний мостиков Si-O-Si [9]. Исчезновение этой компоненты при переходе от сложных центров с низкой симметрией оксокомплексов Eu(III) к центрам с высокой симметрией свидетельствует о вытеснении структурных элементов матрицы за пределы высокосимметричных центров. В таком случае низкую симметрию центров второго типа, не сформировавшихся в оксидные наночастицы, можно связать с возмущающим влиянием единичных ионов Ce^{4+} , внедрившихся в первую катионную оболочку изолированных ионов Eu^{3+} . Как отмечалось ранее [2], ионы Ce^{4+} могут выполнять роль буферных элементов, способствующих вхождению в кремнекислородный каркас высококоординированных ионов Ln^{3+} . В пользу такой роли свидетельствует и отсутствие в СВЛ низкосимметричных $\text{Ce}^{4+}\text{-Eu}^{3+}$ -центров явного проявления электронно-колебательной компоненты, соответствующей колебанию связей Si-O⁻ ($\tilde{\nu} \approx 910 \text{ cm}^{-1}$) и характерной для химических кластеров Eu-O, реализующихся в Eu-содержащем кварцевом гель-стекле [8,10]. Поэтому образование изолированных низкосимметричных $\text{Ce}^{4+}\text{-Eu}^{3+}$ -центров представляется вполне закономерным.

Согласно [11], двуокись церия имеет кубическую решетку с пространственной группой симметрии $O_h^5\text{-Fm}3m$, где координационное число катионов равно 8. В [2] показано, что в высокосимметричных сложных центрах ионы Eu^{3+} также формируют полиэдры $[\text{EuO}_8]$ кубической симметрии. Это дает основание предполагать, что такие центры образуются при замещении церия в наночастицах CeO_2 ионами трехзарядного европия. Поскольку радиус последних на 18% больше радиуса Ce^{4+} [12], при таком замещении структурный каркас наночастицы сдавливает оксокомплекс Eu(III) и степень ковалентности связи Eu-O должна повыситься. По-видимому, именно этим обстоятельством и объясняется значительный сдвиг в длинноволновую область, приблизительно на 4 nm (120 cm^{-1}), положения барицентра полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($\tilde{\lambda} \sim 580 \text{ nm}$) в СЛ (рис. 1, a) для высокосимметричных сложных центров по сравнению с низкосимметричными. Можно также полагать, что из-за отсутствия в исследованных стеклах щелочных и щелочноземельных элементов замещение Ce^{4+} на Eu^{3+} осуществляется без локальной компенсации заряда благодаря сохранению симметрии поля лигандов в жесткой кремнекислородной матрице при изменении валентного состояния редкоземельного активатора и

¹ Причины данного эффекта будут проанализированы в отдельной работе.

возможности общей зарядовой компенсации дефектами этой матрицы [13].

Анализ дифрактограмм Се–Еу-содержащего стекла (рис. 2) показывает наличие кристаллической фазы как в слаболегированных, так и в высоколегированных образцах. Согласно данным каталога JCPDS-1998, брэгговские отражения при углах 2θ , равных 28.55, 33.10, 47.48, 56.34, 59.09, 62.42, 76.70, 79.08, 88.43 и 95.41° с относительной интенсивностью 1.0, 0.27, 0.46, 0.34, 0.06, 0.06, 0.12, 0.07, 0.10 и 0.09, соответствуют кубической кристаллической решетке CeO_2 с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Сравнение этих данных с положением и интенсивностью узких полос на приведенных дифрактограммах свидетельствует об их достаточно хорошем совпадении. Из общих соображений можно заключить, что содержание кристаллической фазы уже в слаболегированном образце составляет не менее 5%, а размеры кристаллитов, судя по ширине дифракционных полос на рис. 2, a и отсутствию опалесценции, много меньше $1\ \mu m$. Данные результаты подкрепляют сделанное выше предположение о формировании высокосимметричных $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центров путем замещения церия европием в наночастицах CeO_2 в части наличия необходимой для этого предпосылки — существовании таких наночастиц.

Прямым подтверждением наличия нанонеоднородностей в Се–Еу-содержащих стеклах является зависимость интенсивности МУРН от q (кривая 2 на рис. 3). Диаметр таких неоднородностей, вычисленный в приближении Гинье [6] с использованием кривой 2 по формуле $D = R_g \sqrt{20/3}$ (здесь $R_g = \sqrt{-3\Delta \ln I / \Delta q^2}$ — радиус инерции неоднородностей, а отношение $\Delta \ln I / \Delta q^2$ высчитывается для линейного участка кривой $\ln I(q^2)$ в области малых q), составляет $\sim 10\ nm$. Практически полное отсутствие зависимости I от q для неактивированного стекла позволяет утверждать, что данные неоднородности не являются изначальным свойством матрицы, а обусловлены присутствием редкоземельных активаторов.

Что касается наблюдающегося при варьировании техники и температурно-временных условий синтеза изменения угла наклона линейного участка кривой МУРН в координатах $\ln I - q^2$, то оно естественным образом объясняется изменением размеров этих наночастиц.

Совокупность полученных экспериментальных фактов:

1) сужение полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ионов Eu^{3+} в высокосимметричных сложных $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центрах Се–Еу-содержащего кварцевого гель-стекла до значений, характерных для оксидов;

2) исчезновение для этих центров электронно-колебательной компоненты перехода $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, обусловленной колебаниями структурных элементов матрицы;

3) наличие на дифрактограммах этого стекла максимумов, соответствующих решетке CeO_2 , и идентичность ее структуры со структурой оксокомплексов $Eu(III)$ в высокосимметричных сложных центрах;

4) присутствие в таком стекле нанонеоднородностей с размером $\sim 10\ nm$ позволяет однозначно утверждать, что высокосимметричные $Ce^{4+}-Eu^{3+}$ -центры представляют собой оксидные наночастицы, в которых ионы Eu^{3+} окружены оксокомплексами $Ce(IV)$.

Авторы выражают признательность В.И. Акимову за помощь в проведении фазового анализа.

Список литературы

- [1] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.В. Семченко. ФТТ **40**, 3, 458 (1998).
- [2] Г.Е. Малашкевич, А.Г. Маханек, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, И.М. Мельниченко, Е.Н. Подденежный. ФТТ **41**, 2, 229 (1999).
- [3] Г.Е. Малашкевич, Г.И. Семкова, В.Е. Гайшун, А.В. Мудрый. Письма в ЖЭТФ **74**, 7, 426 (2001).
- [4] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko. J. Non-Cryst. Solids **188**, 107 (1995).
- [5] K. Ibel. J. Appl. Crystallogr. **9**(4), 296 (1976).
- [6] A. Guinier, G. Fournet. Small-angle scattering of X-rays. J. Wiley-Champan, N. Y.–London (1955). 268 p.
- [7] Г.Е. Малашкевич, В.А. Лапина, Г.И. Семкова, П.П. Першукевич, Г.П. Шевченко. Письма в ЖЭТФ **77**, 6, 341 (2003).
- [8] T. Hayakawa, M. Nogami. J. Appl. Phys. **90**, 5, 2200 (2001).
- [9] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [10] M. Nogami, Y. Abe. J. Non-Cryst. Solids **197**, 73 (1996).
- [11] М.С. Полуэктов, Н.П. Ефрюшина, С.А. Гава. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Наук. думка, Киев (1976). С. 14.
- [12] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. Мир, М. (1982). С. 179.
- [13] Г.О. Карапетян, Д.М. Юдин, Д.Г. Галимов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **XXXI**, 5, 809 (1967)