

09,08

## Люминесценция ионов $\text{Eu}^{3+}$ в матрице фторированной алюмоиттриевой композиции

© В.П. Смагин<sup>1</sup>, А.П. Худяков<sup>1</sup>, А.А. Бирюков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2019 г.

В окончательной редакции 20 августа 2019 г.

Принята к публикации 19 сентября 2019 г.

Исследованы оптические спектры фторированных алюмоиттриевых композиций, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Композиции синтезированы термическим разложением при  $800^\circ\text{C}$  фторсодержащих комплексов иттрия, европия и нитрата алюминия, выделенных в виде зольей из среды этилацетата (ЭА). Основными фазами композиций являются  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{OF}$  и  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{AlO}_3$ . Фотолюминесценция композиций связана с  $^5D_{1,2} \rightarrow ^7F_{0,1,2}$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$  электронными переходами  $4f$ -электронов ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , замещающих ионы иттрия в оксиде и оксифториде. Установлены зависимости люминесценции от состава и условий синтеза композиций, длины волны возбуждающего излучения и других факторов.

**Ключевые слова:** неводный синтез, фторсодержащие алюмоиттриевые композиции, лантаноиды, европий, люминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48879.566

### 1. Введение

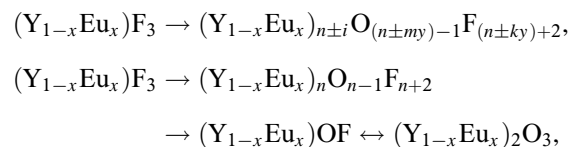
Керамические материалы представляют интерес в качестве активных лазерных сред, визуализирующих покрытий, основы люминофоров [1,2]. Ведущее место среди них занимают композиции на основе оксида иттрия [2,3–7]. При изовалентном замещении ионов иттрия ионами лантаноидов образуется два типа оптических центров с симметрией окружения  $C_2$  и  $C_{3i}$  [8]. Активаторы, расположенные в этих центрах, отличаются оптическими характеристиками и интенсивностью их проявления. Теоретическое количественное соотношение центров равно трем ( $C_2/C_{3i} = 3$ ). Экспериментальные значения в зависимости от состава активаторных центров, концентрации ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , размера кристаллов и распределения активаторов на их поверхности и в объеме могут отклоняться от теоретического соотношения  $C_2/C_{3i}$  в пределах нескольких единиц [9–12]. Например, в работах [10,11] показано, что для образцов с размером частиц 10 nm это соотношение равно 4.7, 4.3 и 5.2 при концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , равной 3.0, 5.0 и 10 at.%, соответственно. В работе [9] для композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия для разных условий синтеза приведены соответствующие значения, равные 2, 4 и 5.7.

При введении в композицию атомов фтора изменяется состав и структура активаторных центров, энергия кристаллического поля [8,13–16]. Увеличивается эффективность преобразования поглощенной активаторными центрами энергии в энергию, выделенную ими в виде люминесценции, а также вероятность обмена энергией

между активаторными центрами при реализации каскадных и сенсбилизационных схем передачи энергии возбуждения [16].

Значительное влияние на формирование активаторных центров оказывает способ синтеза композиций. Он включает стадии получения прекурсоров в виде неагломерированных порошков заданного состава и размера частиц, приготовление образцов высокой плотности и их последующее спекание до состояния керамики [3,17]. Стадию синтеза прекурсоров в большинстве случаев проводят в водной среде.

Достаточно часто для синтеза прекурсоров керамики применяются золь-гель технологии [4,18–20]. Одним из способов, позволяющим уменьшить содержание гидроксоформ, является синтез из неводных сред [21,22]. Применение в качестве реакционной среды малополярных органических растворителей исключает воду из процесса синтеза, сводя к минимуму тушение люминесценции лантаноидов. Данный способ был применен для синтеза композиций на основе оксифторидов и оксида иттрия, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  [9,23,24]. Синтез проведен при температурах  $\leq 800^\circ\text{C}$ . Полученные композиции характеризуются интенсивной люминесценцией, размером кристаллов в пределах 40–150 nm [25]. Варьирование условий синтеза позволило изменять состав композиций в ряду



где  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_{n\pm i}\text{O}_{(n\pm my)-1}\text{F}_{(n\pm ky)+2}$  нестехиометрические формы оксифторидных фаз состава  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ . Возбуждение фотолюминесценции происходило в результате собственного поглощения энергии ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а также сенсibilизационных процессов, связанных с поглощением колебательной энергии матрицы [9]. Вхождение атомов фтора в состав активаторных центров отражалось на положении, мультиплетности, интенсивности и распределении интенсивностей полос в спектрах композиций [9,23,24].

Введение в композиции ионов алюминия приближает их к составу прекурсоров алюмоиттриевой керамики и алюмоиттриевых монокристаллов и, наряду со фтором, вносит не менее значимый вклад в процесс формирования активаторных центров, проявляющийся в изменении спектральных характеристик [20,26,27].

Исходя из этого, цель данной работы состояла в изучении фотолюминесценции фторированных алюмоиттриевых композиций, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , синтезированных из малополярной среды этилацетата, в зависимости от состава и условий синтеза, длины волны возбуждающего излучения.

Использование в качестве активатора ионов  $\text{Eu}^{3+}$  связано с расширением номенклатуры красных люминофоров. Кроме того, они являются удобными моделями для изучения лантаноидсодержащих систем, исходя из относительной легкости тушения и сенсibilизации их люминесценции. Применение этилацетата (ЭА), относящегося к малополярным органическим растворителям [28], позволяет практически полностью исключить воду из состава реакционной среды, уменьшив этим вероятность образования гидроксоформ, являющихся эффективными тушителями люминесценции лантаноидов. Применение трифторацетатов металлов обусловлено их хорошей растворимостью в этилацетате, образованием в малополярных реакционных средах координационных полимеров и содержанием атомов фтора, исключающим необходимость дополнительного введения в реакционную смесь фторирующих агентов [29].

## 2. Синтез и методы исследования

Композиции синтезированы в две стадии, по методике [9]. На первой низкотемпературной стадии синтеза навески трифторацетатов иттрия и европия растворяли в этилацетате (х. ч.). Количество трифторацетата европия рассчитывали, исходя из содержания ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в конечном продукте, равного 1.0, 5.0 и 10 at.% от содержания атомов иттрия. В раствор вводили навеску нитрата алюминия  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , х. ч.). Ее рассчитывали так, чтобы количество ионов  $\text{Al}^{3+}$  в конечном продукте было эквивалентно количеству ионов  $\text{Y}^{3+}$ . Раствор нагревали до кипения. Далее, при комнатной температуре испаряли растворитель до образования вязкой золеобразной массы. На второй стадии синтеза образовавшийся продукт помещали в муфельную печь и нагревали при

следующих режимах:  $600^\circ\text{C}$  (4 h) и далее  $800^\circ\text{C}$  (4 h) (режим нагревания 1) и при  $800^\circ\text{C}$  в течение 4, 8 и 12 h (режим нагревания 2). В результате получены белые кристаллические порошки. Фазовый состав продуктов установлен методом РФА. Исследована их фотолюминесценция.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC, содержащим в качестве монохроматоров возбуждения и флуоресценции вогнутые безабберационные отбеленные голографические решетки F/2.5 с 1300 lines/mm. Точность установки длины волны равна  $\pm 1.5$  nm. При регистрации спектров, в зависимости от интенсивности спектральных полос, использованы настройки спектральных щелей входного и выходного окон монохроматоров 1.5 и 3 nm. Для регистрации спектров композиций, содержащих 10 at.% ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , был применен режим „низкая чувствительность детектора“. Образцы для исследования помещали в кварцевую кювету.

## 3. Результаты и обсуждение

В результате синтеза при температуре  $800^\circ\text{C}$  на воздухе получены композиции, основными фазами которых являются  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{OF}$  и  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{AlO}_3$  [ $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ]. Результаты РФА для составов, содержащих 10 at.% ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , приведены в таблице. Содержание фаз в продуктах составляет, соответственно, 6 и 94%. Самостоятельной фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не зарегистрировано. Наличие аморфной фазы не выявлено. Это объясняется образованием твердых растворов в ряду  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  при взаимном замещении ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в процессе формирования кристаллической решетки смешанного оксида иттрия-алюминия. Встраивание ионов  $\text{Al}^{3+}$  в кристаллическую структуру оксида иттрия подтверждается искажением кристаллографических параметров оксида иттрия. Их изменение объясняется различием радиусов замещающих и замещаемых ионов в узлах кристаллической решетки [9,23,24]. Увеличение концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до 5 at.% приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. При дальнейшем увеличении концентрации до 10 at.% параметры стабилизируются или немного уменьшаются. Это можно объяснить насыщением смешанного оксида иттрия — алюминия ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и дальнейшее их встраивание в решетку оксифторида иттрия. Кроме того, изменяется объем элементарной ячейки и плотность. Также зарегистрирована фаза  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ . Ее количество не превышает погрешность метода. Образование гидроксоформ можно объяснить наличием кристаллизационной воды в исходных соединениях и

Результаты РФА продуктов, синтезированных термическим разложением исходных смесей состава  $Y(CF_3COO)_3-Al(NO_3)_3-Eu(CF_3COO)_3-ЭА$  в течение 4 h,  $C_{Eu} = 10$  at.%,  $T = 800^\circ C$ .

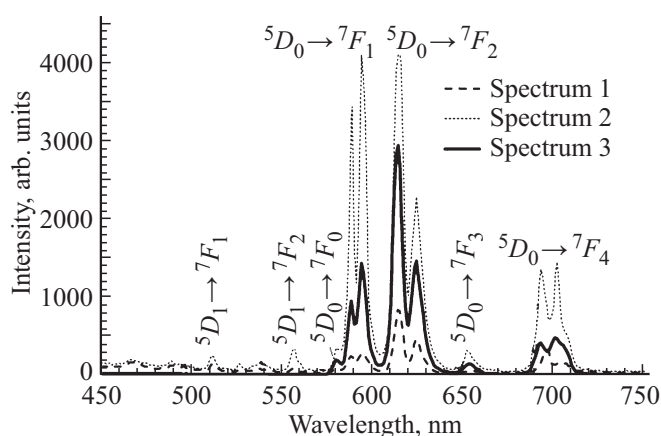
| Фаза<br>(пространственная группа)  |                               | Параметры<br>$a, b, c, \text{Å}$ |  | Углы<br>$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$ | Объем ячейки,<br>$V, \text{Å}^3$ |                   | Число<br>формульных<br>единиц, $Z$ | Плотность,<br>$\rho, \text{g/cm}^3/\text{лит. [10]}$ | Номер карточки<br>(ICDD (PDF-2/<br>Release 2012 RDB)) |
|--|-------------------------------|----------------------------------|--|---|----------------------------------|-------------------|------------------------------------|--|---|
| Состав<br>(содержание)   | Соединение                    | экспер.                          | литер. с $Eu^{3+}/$<br>без $Eu^{3+}$ [10,24] | экспер.                                 | экспер.                          | литер.<br>[10,24] |                                    |  |   |
| $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot Al_2O_3$<br>[[ $(Y_{1-x}Eu_x)AlO_3$ ]<br>(94%) | $Y_2O_3$<br>(206: Ia-3)       | 10.58                            | 10.510/10.61                                 | 90                                      | 1185                             | 1161              | 16                                 | 5.062/5.046  | 01-089-5592   |
|  | $Eu_2O_3$<br>(206: Ia-3)      | 11.00                            | 11.029/10.87                                 | 90                                      | 1333                             | 1342              | 16                                 | 7.015/7.29   | 00-034-0392   |
|  | $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$   | —                                |  | —                                       | —                                |                   | —                                  | —  | 00-001-0307   |
| $(Y_{1-x}Eu_x)OF$<br>(6%)  | $YOF$<br>(166: R-3m, hexag.)  | 3.740                            | 3.816/3.797                                  | 90                                      | 228.6                            | 240.4             | 6                                  | 5.400/5.18   | 01-071-2100   |
|  |                               | 3.740                            | 3.816/3.797                                  | 90                                      |                                  |                   |                                    |  |   |
|  |                               | 18.87                            | 19.06/18.878                                 | 120                                     |                                  |                   |                                    |  |   |
|  | $EuOF$<br>(166: R-3m, hexag.) | 3.892                            | 3.869  | 90                                      | 254.3                            | 248.95            | 6                                  | 7.324  | 00-026-0636   |
| 3.892  |                               | 3.869                            | 90   |   |                                  |                   |                                    |  |   |
|  |                               | 19.39                            | 19.207                                       | 120                                     |                                  |                   |                                    |  |   |
| $Eu(OH)_3$   | $Eu(OH)_3$<br>(176: R63/m)    | 6.349                            | 6.358  | 90                                      | 127.3                            | 125.2             | —                                  | —  | 00-018-0504   |
|  |                               | 6.349                            | 6.358  | 90                                      |                                  |                   |                                    |  |   |
|  |                               | 3.645                            | 3.574  | 120                                     |                                  |                   |                                    |  |   |

связанным с ней гидролизом продуктов. Образование фаз состава  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$  не выявлено. Это объясняется усложнением исходных смесей при введении в их состав нитрата алюминия и увеличением времени нагревания в процессе синтеза композиций с 3 до 12 h, относительно данных, приведенных в работе [9].

В спектрах люминесценции композиций при возбуждении в полосу поглощения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  394 nm зарегистрированы узкие полосы люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при длинах волн  $> 500$  nm (рис. 1). Они связаны с возвращением  $4f$  электронов в основное  ${}^7F_j$  энергетическое состояние ионов европия. С увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  интенсивность люминесценции композиций увеличивается (рис. 1). Аналогично [9,23,24], наблюдается многократное увеличение интенсивности люминесценции при возбуждении излучением с длинами волн  $< 300$  nm. Оно связано с поглощением  $\text{Eu}^{3+}$  колебательной энергии матрицы.

Наиболее интенсивным в спектрах люминесценции является сложный дуплет сверхчувствительного (СЧП)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  — электро-дипольного перехода  $\text{Eu}^{3+}$ . Величина расщепления его компонент составляет 10 nm (614 и 624 nm). Данный переход связан с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  кристаллографическое положение которых не совпадает с центром симметрии ( $C_{3i}$ ) [8]. Положение компонент дуплета отличается от приведенного в работах [9,23,24]. Это, вероятно, является следствием изменения состава и симметрии активаторных центров под влиянием ионов  $\text{Al}^{3+}$ .

Магнитно-дипольный  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронный переход в спектре люминесценции проявляется в виде триплета (рис. 1). Максимумы его наиболее интенсивных компонент расположены при длинах волн 588 и 594 nm. Их положение соответствует  $C_2$  симметрии окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице оксида иттрия [30]. Признаком активаторных центров с  $C_{3i}$  симметрией окружения является наличие в спектре мало интенсивной полосы с максимумом в области 580 nm [30]. В отсутствие ионов  $\text{Al}^{3+}$  максимумы этих полос расположены при длинах волн 582, 592 и 598 nm. С увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до 10 at.% изменяется соотношение интенсивностей полос  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронных переходов. По литературным данным, полоса  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронного перехода не чувствительна к симметрии окружения ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Интенсивность полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  электронного перехода увеличивается при уменьшении симметрии окружения ионов  $\text{Ln}^{3+}$  [8,30]. При увеличении концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до 5 at.% пиковые интенсивности наиболее интенсивных компонент мультиплетов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  выравниваются (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  соотношение интенсивностей полос ( $I_{614}/I_{594}$ ) приближается к исходному состоянию. Соответственно изменению концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  1.0  $\rightarrow$  5.0  $\rightarrow$  10 at.%, соотношение  $I_{614}/I_{594}$  изменяется 2.9  $\rightarrow$  1  $\rightarrow$  2.4. Из этого можно предположить, что при

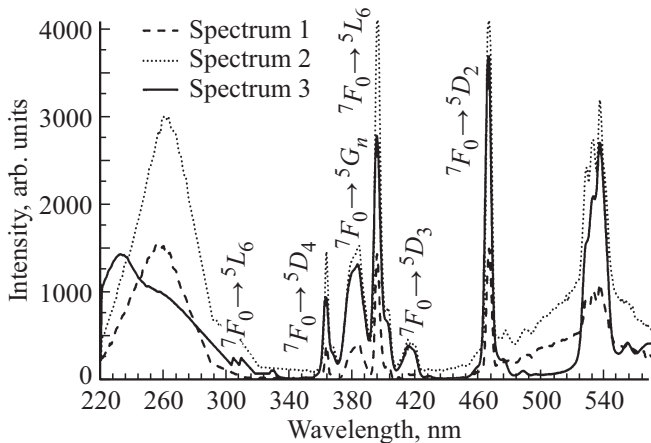


**Рис. 1.** Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{exc}} = 394$  nm) композиций, синтезированных из исходных смесей  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ЭА}$  с концентрацией ионов  $\text{Eu}^{3+}$  1.0 at.% (спектр 1), 5.0 at.% (спектр 2) и 10 at.% (спектр 3, зарегистрирован при настройке прибора „низкая чувствительность детектора“),  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  h, режим нагревания 1.

малых концентрациях наблюдается достаточно равномерное распределение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре оксида иттрия-алюминия.

Они занимают позиции, соответствующие  $C_2$  и  $C_{3i}$  симметрии окружения в отношении близком к теоретическому [31]. С увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается их доля в позициях, близких к  $C_{3i}$  симметрии. Наблюдается выравнивание интенсивностей полос, соответствующих  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  электронным переходам. При дальнейшем увеличении концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  происходит насыщение оксида иттрия-алюминия ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Его внедрение продолжается в кристаллическую структуру оксифторида иттрия, это подтверждается искажением параметров решеток продуктов (таблица). Симметрия активаторных центров понижается. Величина соотношения интенсивностей полос  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  электронных переходов указывает на увеличение оптических центров с меньшей симметрией окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 1, спектр 3). На увеличение неоднородности люминесцирующих центров при увеличении концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+} > 5$  at.% указывают изменения в области полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  электронного перехода. (рис. 1, спектры 2 и 3). Полоса (рис. 1, спектр 3) является менее разрешенной и неоднородно уширенной. Отношение интенсивностей компонент триплета заметно различается (рис. 1, спектры 2 и 3).

В спектрах возбуждения люминесценции (рис. 2) при длинах волн  $> 300$  nm наблюдаются полосы, соответствующие собственному поглощению ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и широкие полосы, связанные с поглощением ионами  $\text{Eu}^{3+}$  энергии фононов оксидной и оксифторидной матриц ( $< 340$  nm) посредством протекания сенсбилизационных процессов [8]. С увеличением концентрации



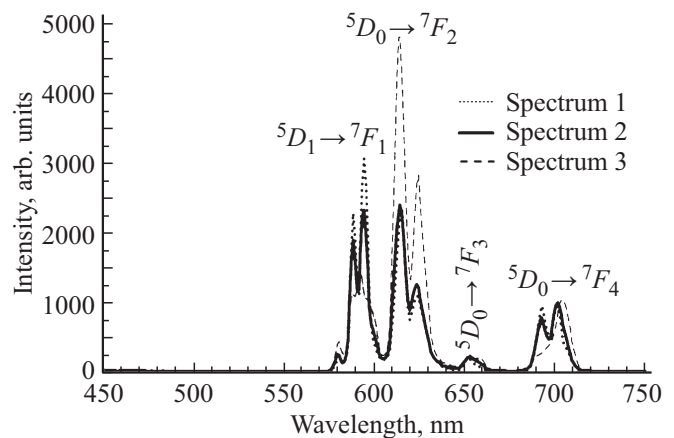
**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_L = 615$  nm) композиций, синтезированных из исходных смесей  $Y(CF_3COO)_3-Al(NO_3)_3-Eu(CF_3COO)_3-ЭА$ , концентрация ионов  $Eu^{3+}$  равна 1.0 at.% (спектр 1), 5.0 at.% (спектр 2), 10 at.% (спектр 3, зарегистрирован при настройке прибора „низкая чувствительность детектора“),  $T = 800^\circ C$ ,  $\tau = 4$  h, режим нагревания 1.

ионов  $Eu^{3+}$  до 5 at.% интенсивности всех полос увеличиваются, сохраняется соотношение интенсивностей. Полосы являются неоднородно уширенными. Особенно это видно при длинах волн  $> 480$  nm. Находящийся там мультиплет с максимальной компонентой 537 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) связывают с активаторными центрами, содержащими атомы фтора [8]. Увеличение концентрации ионов  $Eu^{3+}$  до 10 at.% приводит к изменению контура сложной полосы в области  $< 300$  nm (рис. 2, спектр 3). Более интенсивной становится компонента с максимумом в области 220–230 nm. Эти изменения можно объяснить изменением энергии фоновых колебаний оксидной матрицы под влиянием изменяющейся концентрации атомов фтора, учитывая их увеличение с возрастанием в исходной смеси концентрации трифторацетата европия. На присутствие фазы оксифторидов также указывает наличие длинноволновой компоненты этой сложной полосы в области длин волн 290–320 nm [8]. Кроме того, наблюдается перераспределение интенсивностей полос. Наиболее интенсивной становится полоса с максимумом 466 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ). Неоднородность в области полосы ( $> 480$  nm) уменьшается. Эти изменения связаны с формированием активаторных центров нового состава.

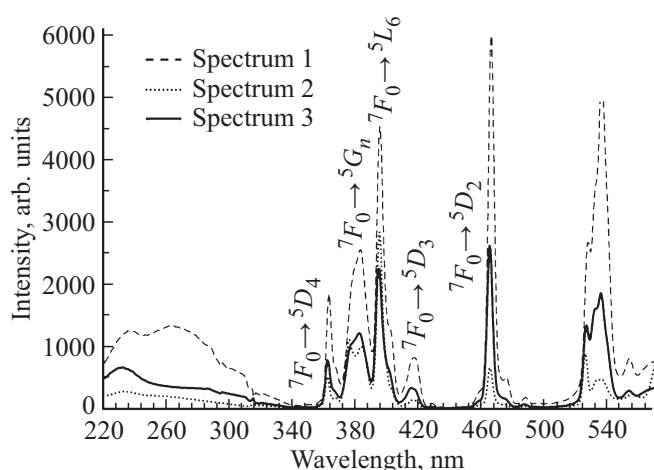
Наблюдающиеся в спектрах изменения можно объяснить насыщением оксидной матрицы ионами  $Eu^{3+}$  и их дальнейшим вхождением в матрицу оксифторида иттрия, приводящим к изменению атомарного состава активаторных центров и уменьшению в них доли атомов кислорода.

Влияние времени синтеза рассмотрим на примере композиций, содержащих 10 at.% ионов  $Eu^{3+}$  (рис. 3). С увеличением времени нагревания в процессе синтеза композиций наблюдается изменение мультиплетности спектральных полос, соответствующих  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  электронным переходам, изменяется соотношение пиковых интенсивностей компонент мультиплетов. После четырехчасового нагревания ( $800^\circ C$ ) большая пиковая интенсивность соответствует компонентам полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронного перехода. Такое распределение может быть связано с большей симметрией активаторных центров. Обратное распределение пиковых интенсивностей в спектрах (рис. 1, спектр 3) и (рис. 3, спектр 1) связано с применением различных режимов нагревания, соответственно рис. 1 и 3, режим 1 и режим 2. В результате время нагревания образца (рис. 1, спектр 3) было на 4 h больше (4 h при  $600^\circ C + 4$  h при  $800^\circ C$ ), чем образца (рис. 3, спектр 1, 4 h при  $800^\circ C$ ). Полученное изменение распределения интенсивностей компонент характеризует влияние времени нагревания на изменение состава продуктов и, соответственно, состава активаторных центров, и их симметрию. При увеличении времени нагревания до 8 h ( $800^\circ C$ , режим 2) соотношение пиковых интенсивностей компонент  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  электронных переходов выравнивается, полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  электронного перехода практически совпадают (рис. 3, спектры 1 и 2). Наблюдающаяся спектральная картина указывает на понижение симметрии активаторных центров при увеличении времени нагревания, связанное с изменением состава продуктов композиций. Увеличение времени нагревания композиций до 12 h (режим 2) приводит к изменению соотношения пиковых интенсивностей компонент в пользу низко симметричных продуктов. Это также подтверждается изменением контура полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронного перехода (рис. 3, спектр 3) при ее высокой мультиплетности, равной трем. Изменяется распределение интенсивностей компонент данного мультиплета. Также изменяется контур и соотношение интенсивностей компонент полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  электронного перехода (700 nm). Интегральная интенсивность,



**Рис. 3.** Спектры люминесценции ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) композиций, синтезированных из исходных смесей  $Y(CF_3COO)_3-Al(NO_3)_3-Eu(CF_3COO)_3-ЭА$  в течение времени 4 h (спектр 1), 8 h (спектр 2), 12 h (спектр 3),  $C_{Eu} = 10$  at.%,  $C_Y = C_{Al}$ ,  $T = 800^\circ C$ , режим нагревания 2.



**Рис. 4.** Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_L = 615 \text{ nm}$ ) композиций, синтезированных из исходных смесей  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3-\text{ЭА}$  в течение 4 h (спектр 1), 8 h (спектр 2), 12 h (спектр 3),  $C_{\text{Eu}} = 10 \text{ at.}\%$ ,  $C_{\text{Y}} = C_{\text{Al}}$ ,  $T = 800^\circ\text{C}$ , режим нагрева 2.

обусловленная люминесценцией  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  электронных переходов сопоставима. Интенсивность полос не чувствительных к симметрии окружения близка, например, полоса  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  электронного перехода (656 nm).

Изменения в спектре возбуждения люминесценции (рис. 4) подтверждают высказанные предположения об изменении состава активаторных центров с увеличением времени нагрева композиций. В спектре также наблюдается две группы полос. При длинах волн  $> 340 \text{ nm}$  мультиплетные полосы собственного поглощения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Контуры данных полос близок к контуру полос, приведенных на рис. 2 (спектр 3), соответствующем композиции, содержащей 10 at.% ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . С увеличением времени нагрева он изменяется незначительно. Отметим изменения в спектрах 2 и 3 в области 380 nm и 530 nm (рис. 4) относительно спектра 1 (рис. 4). Они связаны с перестройкой центров при увеличении времени нагрева  $> 4 \text{ h}$ .

При длинах волн  $< 340 \text{ nm}$  широкая полоса матрицы отражает изменения, происходящие в составе активаторных центров под влиянием атомов фтора. С увеличением времени нагрева увеличивается интенсивность ее длинноволновой компоненты с максимумом в области 270 nm. Также отметим увеличение интенсивности остальных полос. Выявленные изменения можно объяснить смещением обратимого равновесия  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OF} \leftrightarrow (\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  при нагревании [8].

#### 4. Заключение

Термическим разложением золеобразных систем, содержащих фторированные комплексы иттрия, европия и нитрат алюминия, выделенных из среды малополярного

этилацетата, синтезированы люминесцирующие алюмоиттриевые композиции, активированные ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Люминесценция композиций связана с собственным свечением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , формирующим активаторные центры при замещении ионов иттрия в кристаллической решетке смешанного оксида иттрия — алюминия, а затем оксифторида иттрия. Возбуждение люминесценции связано с  $4f-4f$  электронными переходами ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $> 300 \text{ nm}$ ) и поглощением колебательной энергии матрицы в области  $< 340 \text{ nm}$ . Показано, что при изменении концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в исходной реакционной смеси и времени температурной стадии синтеза композиций формируются активаторные центры различного состава с изменяющейся долей атомов фтора.

#### Благодарности

Авторы благодарят доцента кафедры неорганической химии НИ „Томский государственный университет“, канд. хим. наук С.А. Кузнецову за регистрацию рентгеновских спектров.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / Eds Taylor & Francis, London, UK (1998). 687 p.
- [2] A. Ikcsuc, Y.L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G.L. Messing. *Ann. Rev. Mater. Res.* **36**, 397 (2006).
- [3] М.Д. Михайлов, А.В. Семенча, И.Е. Колесников, А.А. Манышина. *Соврем. проблемы науки и образования* **2**, 10 (2012).
- [4] M.K. Chong, K. Pita, C.H. Kam. *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 213 (2005).
- [5] T.K. Anh, P. Benalloul, C. Barthou, L. Giang, N. Vu, L. Minh. *J. Nanomaterials* **2007**, Article ID 48247, 1 (2007). DOI: 10.1155/2007/48247
- [6] S. Ray, F.J. Manjón, M.A. Mollar, S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, Ó. Gomis, S. Agouram, A. Muñoz. *Current Appl. Phys.* **14**, 72 (2014). DOI: 10.1016/j.cap.2013.07.027
- [7] А.Н. Грузинцев. *Неорган. материалы* **50**, 64 (2014).
- [8] И.Ю. Уклеина. *Канд. дис. СтГУ. Ставрополь*, (2005). 158 с.
- [9] В.П. Смагин, А.П. Худяков. *Неорган. материалы* **55**, 67 (2019).
- [10] Т.А. Помелова, В.В. Баковец, И.В. Корольков, О.В. Антонова, И.П. Долговесова. *ФТТ* **56**, 2410 (2014).
- [11] B. Antic, A. Kremenovic, M. Vucinic-Vasic, D.K. Bozanic, J. Rogan, A.S. Nikolic, G.F. Goya, Ph. Colomban. *Nanotechnology* **21**, 245702 (2010).
- [12] А.В. Спирина Автореф. *Канд. дис. Институт электрофизики УрО РАН. Екатеринбург* (2011). 24 с.
- [13] С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров. *Успехи химии* **75**, 1193 (2006).

- [14] N. Rakov, R.B. Guimaraes, W.B. Lozano, G.S. Maciel. *J. Appl. Phys.* **114**, 43517 (2013).
- [15] T. Wen, W. Luo, Y. Wang, M. Zhang, Y. Guo, J. Yuan, J. Ju, Y. Wang, F. Liao, B. Yang. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1995 (2013).
- [16] N. Rakov, G.S. Maciel. *Opt. Mater.* **35**, 2372 (2013).
- [17] Н.В. Сиглова. Канд. дис. СтГУ. Ставрополь (2003). 143 с.
- [18] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, Z. Zheng. *J. Mater. Proc. Technology* **121**, 265 (2002).
- [19] Jun Yeol Cho, Ki-Young Ko, Young Rag Do. *Thin Solid Films* **515**, 3373 (2007).
- [20] E. Garskaite, M. Lindgren, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1707 (2010).
- [21] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, Z.-Q. Gu. *Phys. Rev. B* **56**, 14993 (1997).
- [22] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.А. Исаева, Ю.В. Ляхова. *Неорган. материалы* **53**, 252 (2017).
- [23] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, З.В. Мичусева. *Неорган. материалы* **53**, 851 (2017).
- [24] В.П. Смагин, А.П. Худяков. *Журн. неорган. химии* **63**, 1404 (2018).
- [25] А.П. Худяков, В.П. Смагин, Н.Е. Стручева, Л.В. Затонская. *Ползуновский вестн.* **2**, 106 (2019).
- [26] S. Glauco, N. Maciel, R.A. Rakov, Zanon, de.S.C.E. Fellows, R.V. Guimargues. *J. Chem. Phys. Lett.* **465**, 258 (2008).
- [27] М.Г. Иванов, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, К.В. Лопухин, В.В. Шемет. *Неорган. материалы* **50**, 1028 (2014).
- [28] К. Райхард. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. Мир, М. (1991). 763 с.
- [29] В.П. Смагин, Г.М. Мокроусов. *Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлосодержащих полимерных материалов*. Изд-во Алтайского ун-та, Барнаул (2014). 258 с. (<http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>)
- [30] И.Е. Колесников. Канд. дисс. СПбГУ, С-Петербург (2015). 134 с.
- [31] О.Я. Манаширов, Е.М. Зверева, В.А. Воробьев. *Вестн. Южного науч. центра РАН* **8**, 38 (2012).

*Редактор Т.Н. Василевская*