

02

Нефелоксетический эффект в нанокристаллах $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$, обусловленный их размером

© P.J. Dereń, A. Watras, D. Stefańska

Institute of Low Temperature and Structure Research of Polish Academy of Sciences,
50-422 Wrocław, Poland

e-mail: p.deren@intibs.pl

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

В окончательной редакции 21.09.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Нанокристаллиты ZnAl_2O_4 , легированные ионами Cr^{3+} , со средним размером от 2 до 16 nm были синтезированы гидротермальным методом. Ионы хрома занимают позиции алюминия, симметрия которых зависит от размера кристаллитов. Самые маленькие нанокристаллиты имеют гораздо большую элементарную ячейку, чем более крупные. Расстояние от металла до лиганда увеличивается с уменьшением размера нанокристаллов. Это проявляется в форме нефелоксетического эффекта, который впервые (насколько нам известно) наблюдается в нормальных условиях. Было также замечено, что более крупные нанокристаллиты имеют более высокую симметрию кристалла, чем более мелкие.

Ключевые слова: нефелоксетический эффект, нанокристаллиты, гидротермальный метод, ZnAl_2O_4 .

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51900.32-21

Введение

Размерные эффекты в наноматериалах проявляются не только в эффектной форме „квантовых размерных эффектов“ но и в изменении температуры плавления [1], увеличении размера элементарных ячеек (данная работа) или изменении симметрии нанокристаллов [2,3]. Основная причина этих эффектов — влияние поверхностной энергии. Многие публикации посвящены исследованию поверхностной энергии наночастиц, ранее трактуемой как поверхностное натяжение [4]. Среди них следует отметить обзорную статью Vollath и др. [5]. Авторы указывают на источник изменения поверхностной энергии, им является большое количество незавершенных разорванных связей: чем меньше размер частицы, тем больше таких связей на общее количество связей в нанокристалле. Следовательно, с уменьшением диаметра частицы уменьшается и поверхностная энергия.

Как будет показано в этой публикации, уменьшение поверхностной энергии увеличивает объем элементарной ячейки. В результате увеличивается расстояние металл–лиганд (Cr–O) и, как следствие, уменьшается сила кристаллического поля, смещается положение полос возбуждения и излучения, а также изменяются параметры Рака, что в конечном итоге проявляется в виде нефелоксетического эффекта.

„Нефелоксетический“ [Nephelauxetic (англ.) или Νεφελαιξητ Βκη греч.] по-гречески означает расширяющееся облако. Этот термин был введен в 1962 г. Йоргенсеном [6] для описания расширения облака 3-электронов, когда ион находится в кристаллической структуре. В свободном ионе металла электроны притягиваются к ядру, но в твердых телах

они участвуют в связях с лигандами и диффундируют от ядра. В результате электростатическое отталкивание между этими электронами слабее, и, следовательно, параметр межэлектронного отталкивания Рака B уменьшается. Йоргенсен предложил простое и полезное феноменологическое описание этого эффекта [6]:

$$B = \beta B_0, \quad (1)$$

где B_0 — параметр Рака свободного иона, а β — коэффициент пропорциональности, называемый нефелоксетическим параметром. Брик и др. [7] заметили, что описание Йоргенсена имеет некоторые ограничения, в частности, описание межэлектронного взаимодействия сводится к независимому параметру B в предположении, что параметр C Рака изменяется идентичным образом. Это неверно, поскольку параметры B и C имеют в значительной степени независимые значения и могут уменьшаться в различной степени из-за взаимодействия с кристаллической матрицей. Таким образом, была предложена расширенная форма нефелоксетического параметра, учитывающая оба параметра Рака, B и C , а именно [7]

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{B}{B_0} + \frac{C}{C_0}}, \quad (2)$$

где C_0 — параметр Рака свободного иона.

Рената Райсфельд написала несколько фундаментальных статей и книг [8,9], касающихся нефелоксетического эффекта. Ее пионерские статьи касаются как ионов редкоземельных элементов [10], так и ионов переходных металлов [11,12]. Есть статьи как экспериментальные, так и теоретические, посвященные нефелоксетическому эффекту, некоторые авторы используют внешнее

давление для изменения силы взаимного электронного отталкивания, уменьшая расстояние металл-лиганд, другие изменяют это расстояние, добавляя примеси в матрицу [13–15].

Для изучения этого эффекта, вызванного ослаблением поверхностной энергии, были приготовлены наночастицы $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$, синтезированные гидротермальным методом. Спектроскопические свойства монокристалла $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ были изучены еще в 60-х годах XX века [16], подробное исследование так называемых N-линий, наблюдаемых в излучении Cr^{3+} , было опубликовано Микендой и др. [17–20], недавно были исследованы спектроскопические свойства наночастиц $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ размером 80–90 нм [21].

В настоящей работе мы представляем результаты наших наблюдений, демонстрирующих, как уменьшение размера нанокристаллов влияет на поверхностную энергию и, следовательно, на нефелоксетический эффект в соединении при нормальных условиях без приложения высокого внешнего давления. Насколько нам известно, это первое сообщение, в котором нефелоксетический эффект объясняется размером кристаллитов, а также описываются спектроскопические свойства нанокристаллов $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$, диаметр которых составляет всего 2.2–16.5 нм.

Эксперимент

Образцы ZnAl_2O_4 , легированные ионами Cr^{3+} , были приготовлены гидротермальным методом с использованием микроволнового излучения [22,23]. В качестве прекурсоров использовали порошкообразный гидратированный ацетат цинка и изопророксид алюминия, растворенные в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. Затем добавляли порошкообразный нитрид хрома, растворенный в дистиллированной воде. Смесь перемешивали в течение нескольких минут, а затем выливали в реакционный сосуд. Гидротермальную реакцию с применением микроволнового излучения проводили при 200°C, давлении 40 бар и времени выдержки 30 мин. Получали белый золь, который затем фильтровали и промывали ацетоном, а затем частицы ZnAl_2O_4 отделяли центрифугированием. Полученный таким образом продукт сушили при температуре 120°C, а затем делили на шесть частей, пять из которых были отожжены при температурах 300, 500, 700, 800 и 900°C соответственно. Для всех температур отжига, т.е. от 120 до 900°C, были приготовлены образцы, легированные 0.1, 0.2, 0.5 и 1% Cr^{3+} .

Данные порошковой дифракции были получены на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO со сверхбыстрым линейным детектором PIXcel, фокусирующим зеркалом и щелями Соллера для излучения $\text{CuK}\alpha$. Дифрактограммы были получены при комнатной температуре в режиме пропускания в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$,

шаг сканирования составлял 0.026° . Форма пиков была аппроксимирована функцией псевдо-Фойгта.

Спектры люминесценции были измерены на монохроматоре Jobin-Yvon HR1000. В качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928S. Для возбуждения использовались аргоновый и гелий-неоновый лазеры. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуорометре SLM AMINCO SPF-500. Для измерения временных характеристик использовался цифровой осциллограф LeCroy WaveSurfer 400 и в качестве источника возбуждения линия 532 нм импульсного Nd:YAG-лазера, а также лазера Ti-Sapphire с накачкой второй гармоникой Nd:YAG-лазера. Охлаждение образцов проводили либо в сосуде Дьюара с жидким азотом, либо в гелиевом криостате замкнутого цикла. Для измерения калиброванных спектров возбуждения и абсолютной квантовой эффективности мы использовали систему C9920 03G от Hamamatsu.

Далее по тексту мы будем писать „образец 900°C“ вместо „нанокристаллический образец $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$, отожженный при 900°C“, и так же для любой другой температуры отжига.

Экспериментальные результаты

Рентгенограммы некоторых образцов показаны на рис. 1. Все наблюдаемые дифракционные пики могут быть проиндексированы в кубической структуре шпинели (пространственная группа $Fd-3m$, № 227) без каких-либо следов примесей. Положение пиков и их форма не зависят от концентрации хрома и одинаковы в диапазоне концентраций 0.1–1%. Следуя основной теме публикации, мы представляем только данные, собранные для самой низкой концентрации хрома.

Обратим внимание, что даже неотожженный образец, полученный после сушки золя при 120°C, имеет струк-

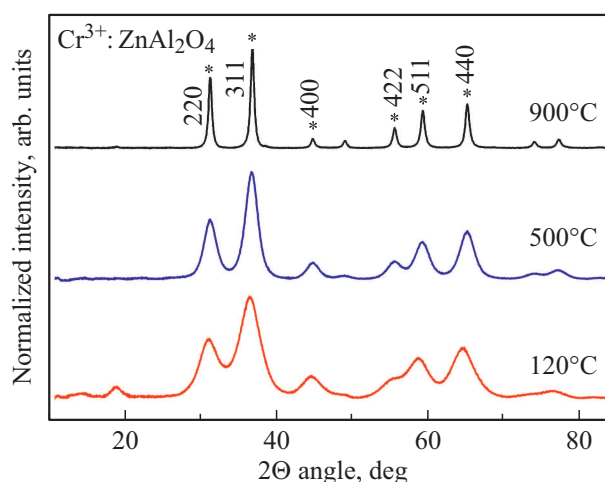


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошка $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре; * — положение брегговских отражений, использованных при расчете размера зерна и уточнении элементарной ячейки.

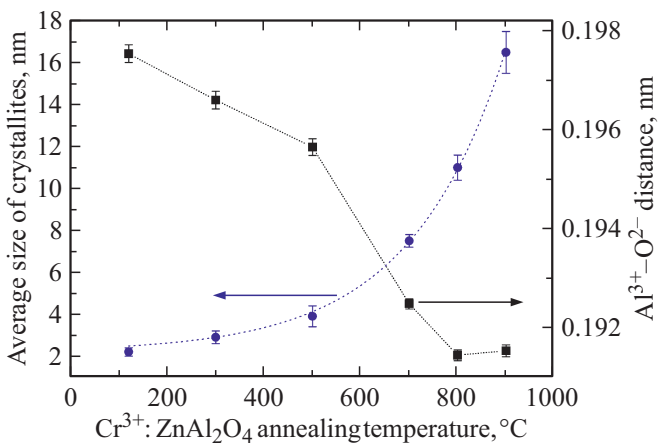


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллитов и расстояния $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ от температуры отжига (подробнее см. в тексте).

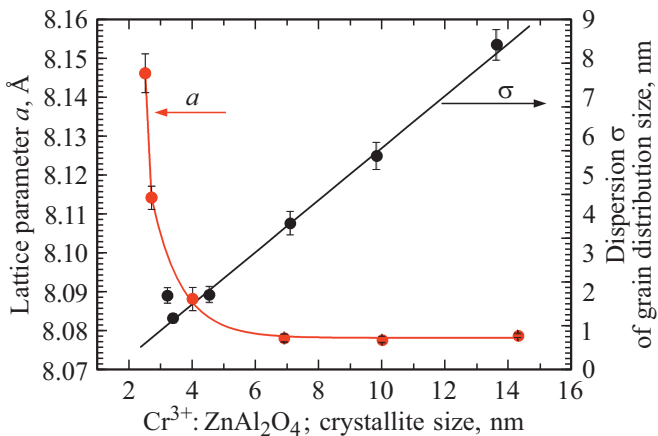


Рис. 3. Зависимость параметра решетки a (красные кружки) и дисперсии σ размера распределения зерен (черные кружки) от размера кристаллитов.

туру ZnAl_2O_4 . Наиболее заметной особенностью дифрактограмм является уширение брэгговских пиков при понижении температуры отжига. Анализ формы линий позволил проследить эволюцию среднего размера кристаллитов с использованием подхода Холла–Вильямсона [24] для шести наиболее разнесенных отражений. В результате были получены очень низкие значения среднего размера кристаллитов (рис. 2). Этот метод основан на анализе полуширины дифракционных пиков (Full Width at Half Maximum, FWHM) и позволяет дополнительно отделить уширение, обусловленное размером, от уширения, вызванного деформацией. В случае наших образцов в уширении пиков преобладает вклад размера кристаллитов, а вклад микродеформаций незначителен. Кроме того, расчеты с использованием метода Холла–Вильямсона дали очень низкие значения микродеформаций (около 0.01% для всех образцов). Средний

размер зерен экспоненциально растет с увеличением температуры отжига.

Процедура FW/M [25] является расширением метода Шеррера для полидисперсных порошков и позволяет оценить средний размер кристаллитов, а также дисперсию распределения частиц по размерам по ширине пиков, измеренной на высоте 1/5 и 4/5 от максимума. Мы использовали линию (400), поскольку она хорошо изолирована для образцов с температурой спекания 300°C . Этот метод дает аналогичные значения размера зерна, они показаны на рис. 3. Дисперсия σ среднего размера кристаллитов демонстрирует линейный рост с увеличением среднего размера зерна. При низких температурах отжига (средний размер кристаллитов $< 4\text{ nm}$) распределение кристаллитов по размерам узкое, тогда как при более высоких температурах спекания оно по крайней мере в 2 раза больше.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтвердили рассчитанные значения размера зерна. Видно, что размер зерна образца 120°C меньше 5 nm (рис. 4, *a*), и зерна имеют сферическую форму, в то время как зерна образца 900°C имеют диаметр около $15\text{--}20\text{ nm}$, а их форма — более удлиненная (рис. 4, *b*). На вставке к рис. 4, *a* показана картина дифракции электронов на отдельных участках (SAED). Электронный пучок направлялся в небольшие черные пятна, показанные на рис. 4, *a*, представляющие наночастицы ZnAl_2O_4 . Наблюдаемые дифракционные кольца подтверждают кристаллографическую кубическую структуру этих частиц. Параметр элементарной ячейки вычислялся путем уточнения шести лучше всего разделенных пиков методом наименьших квадратов. Результаты показаны на рис. 3. Параметр решетки увеличивается с уменьшением размера частиц и особенно сильно, когда размер частиц меньше 6 nm .

Спектры излучения были зарегистрированы при трех температурах: комнатной, жидкого азота и 10 K . Для всех температур отжига в спектрах люминесценции с уровня 2E_g присутствуют так называемые *R*- и *N*-линии, но линии образцов, отожженных ниже 700°C , широкие (рис. 5).

Те образцы, что были отожжены при температуре 900°C , имеют почти такие же спектры люминесценции, как и в работах Вуда и Имбуша [16] и Микенды и др. [17–19] для монокристалла. Поскольку отнесение линий в спектрах было проведено в этих работах очень тщательно, мы не будем повторять эту работу. В упомянутых выше статьях читатель может найти исчерпывающий анализ происхождения *N*-линии. Однако подробный анализ спектров люминесценции показывает, что положение всех линий демонстрирует синий сдвиг с уменьшением размера кристаллов, например, линия R_1 сдвигается с 14573 до 14583 cm^{-1} (рис. 6). Расстояние между *R*-линиями, ΔR , измеренное при 10 K , увеличивается с уменьшением размера кристаллитов: $\Delta R = 6.0\text{ cm}^{-1}$ для образца 900°C , в то время как для образца 700°C эта величина составляет 9.8 cm^{-1} , и,

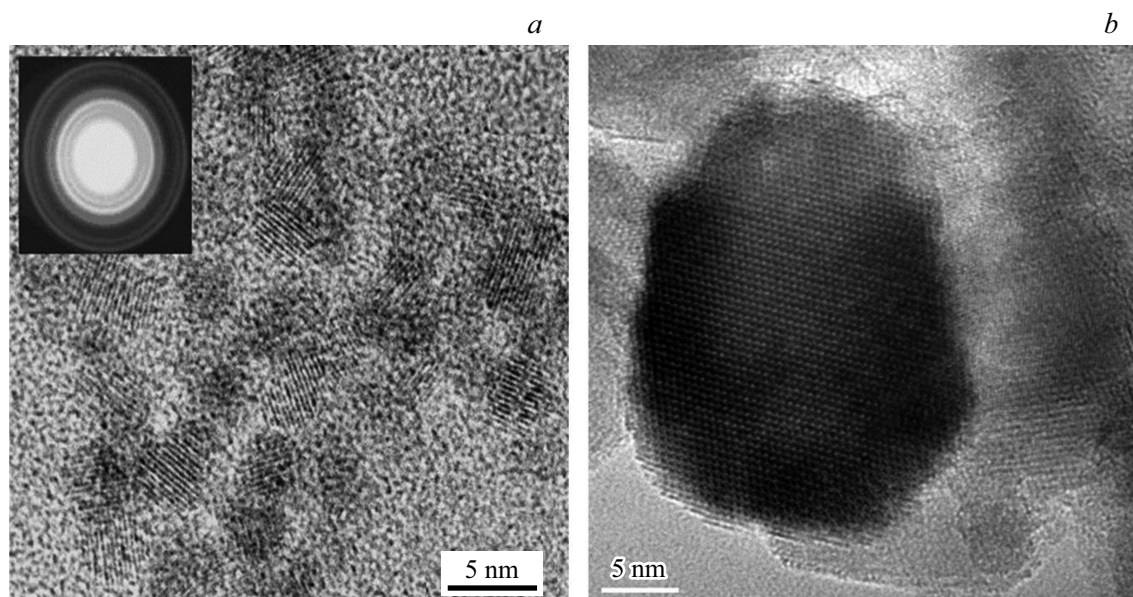


Рис. 4. ПЭМ-изображения образцов 120°C (a) и 900°C (b). На вставке спектр SAED образца 120°C.

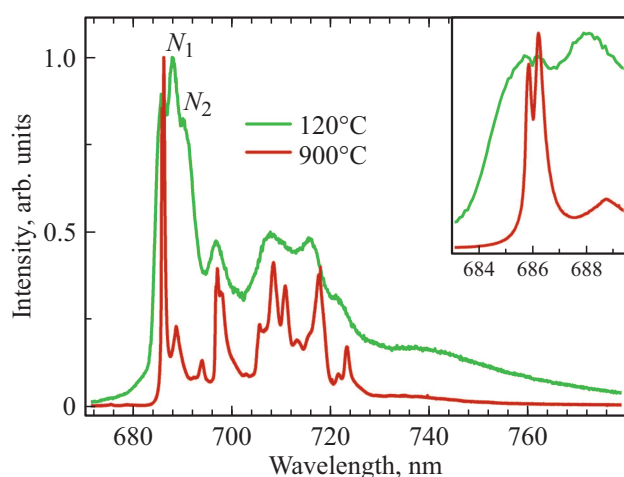


Рис. 5. Спектры люминесценции шпинели $ZnAl_2O_4$, легированной 0.1% Cr^{3+} , при температуре 10 K, $\lambda_{exc} = 514.5$ nm.

наконец, $\Delta R = 19.2 \text{ cm}^{-1}$ для образца 120°C. Интенсивности линий N_1 и N_2 растут при уменьшении размера нанокристаллов.

Кривые затухания люминесценции образца 900°C, измеренные при 77 K, могут быть аппроксимированы одной экспонентой, и полученные результаты соответствуют результатам, представленным Вудом [16] или Микендой [17–19] (рис. 7, a), хотя сами времена затухания излучения заметно больше, чем сообщили они. Например, R -линия образца 900°C, легированного 0.1% Cr^{3+} , при комнатной температуре затухает с постоянной времени 33 ms, в то время как для 77 и 10 K зарегистрированное время затухания составляло 44 и 50 ms соответственно (рис. 7, b), хотя согласно Вуду оно составляет только 29 и 31 ms соответственно для

той же концентрации Cr^{3+} [16]. Отметим, что время затухания зависит от размера, для самых маленьких нанокристаллитов оно составляет всего 10 ms (рис. 7, b).

Спектры возбуждения с регистрацией на R -линиях обладают очень интересной особенностью: их форма и положение зависят от размера нанокристаллитов (рис. 8). Наблюдается красное смещение полос ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$ по мере уменьшения размера нанокристаллитов. Параметры кристаллического поля Dq и параметры межэлектронного отталкивания Ракá B и C были рассчитаны по данным спектров возбуждения и излучения путем решения системы уравнений

$$\nu_1 = 10Dq,$$

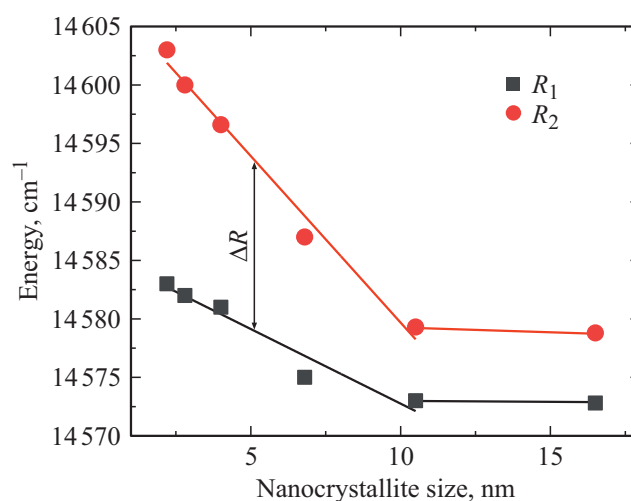


Рис. 6. Положение R -линий в зависимости от размера нанокристаллита.

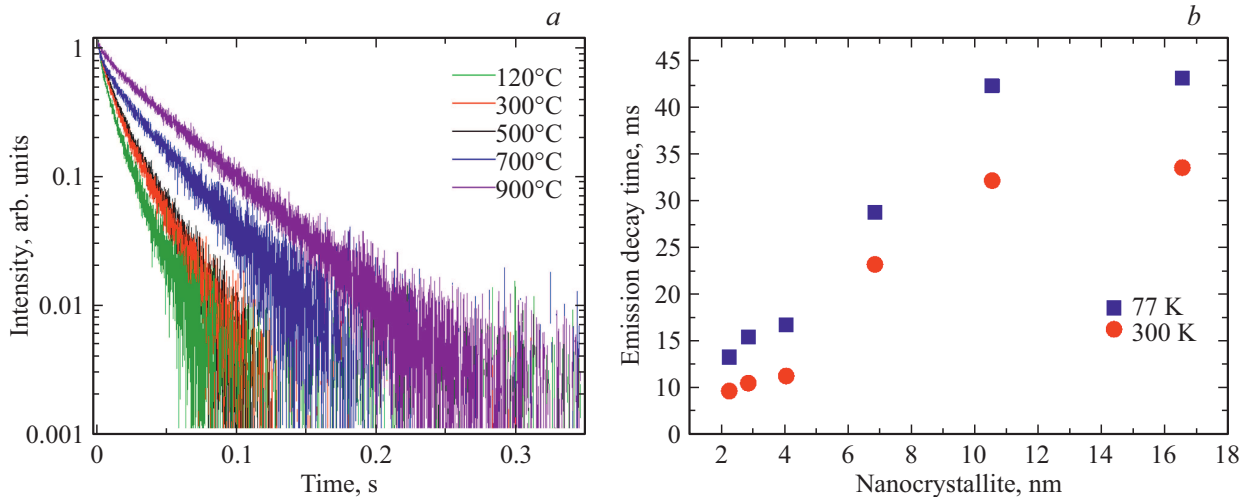


Рис. 7. (а) Затухание амплитуды R -линии образцов $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0.1%) в зависимости от температуры отжига, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$, (б) времена затухания излучения для образцов $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0.1%) в зависимости от размера нанокристаллитов.

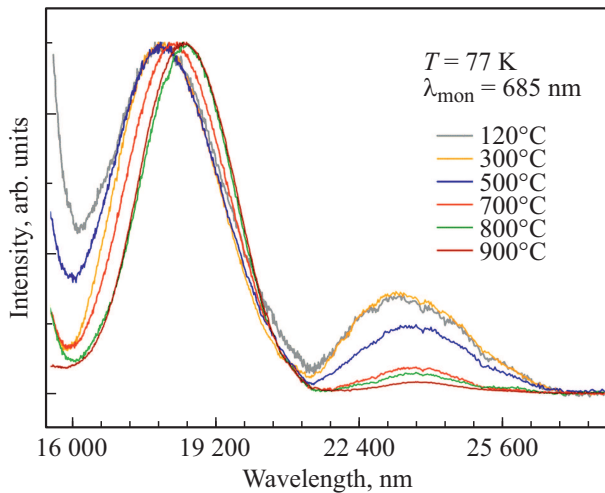


Рис. 8. Спектры возбуждения при регистрации на R -линии при 77 К для образцов $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

$$\begin{aligned} \nu_2 &= \frac{1}{2}(15B + 30Dq) \\ &\quad - \frac{1}{2}[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{1/2}, \\ \nu_3 &= 3.05C - 1.8B^2/Dq + 7.9B, \end{aligned} \quad (3)$$

где ν_1 , ν_2 и ν_3 — энергии уровней ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ и 2E_g соответственно. Параметр Dq/B , а также параметр Рака B показаны на рис. 9. Параметр Dq/B уменьшается при уменьшении размера нанокристалла, а параметр B увеличивается. Интегральное отношение интенсивностей ${}^4T_2/{}^4T_1$ изменяется также из-за того, что интенсивность полосы 4T_1 уменьшается с увеличением температуры отжига (рис. 10).

Обсуждение

Когда ион Cr^{3+} находится в основном состоянии ${}^4A_{2g}$, три $3d$ -электрона занимают орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Эти орбитали вытянуты по направлениям между лигандами, поэтому этот уровень менее чувствителен к кристаллическому полю, чем уровни 4T_2 и 4T_1 . Первое и второе состояния возбужденного квартета имеют одинаковую электронную конфигурацию $t_{2g}^2 e_g^1$, но различаются по составу орбиталей. У нижнего уровня ${}^4T_{2g}$ присутствуют орбитали d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$. Второй квартет ${}^4T_{1g}$ состоит из орбиталей d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2} . Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} вытянуты по направлению к лигандам, поэтому оба уровня очень чувствительны к расстоянию металл-лиганд (M–L).

Когда лиганды приближаются к иону металла, например при приложении внешнего давления, связи становятся более ковалентными, $3d$ -электроны распространяются дальше, а параметр B уменьшается, энергии состояний квартета кардинально меняются. Поскольку уровень 2E_g имеет такую же электронную конфигурацию, что и основное состояние, его энергия гораздо менее чувствительна к изменениям кристаллического поля, поэтому нефелоксетический эффект для него гораздо менее выражен, чем для квартетных состояний. Однако положение R -линии меняется, как и энергетический зазор ΔR между компонентами R_1 и R_2 (рис. 6).

Энергетическое расстояние между уровнями ${}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{2g}$, равное $10Dq$, является мерой силы октаэдрического кристаллического поля. Параметры взаимного отталкивания Рака B и C были рассчитаны с учетом энергии квартетов ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ и дублета 2E_g . Увеличение значения Dq/B (рис. 9, б) с увеличением размера кристаллитов указывает на увеличение силы кристаллического поля. По определению нефелоксетический эффект проявляется в уменьшении параметра Рака B и увеличении C

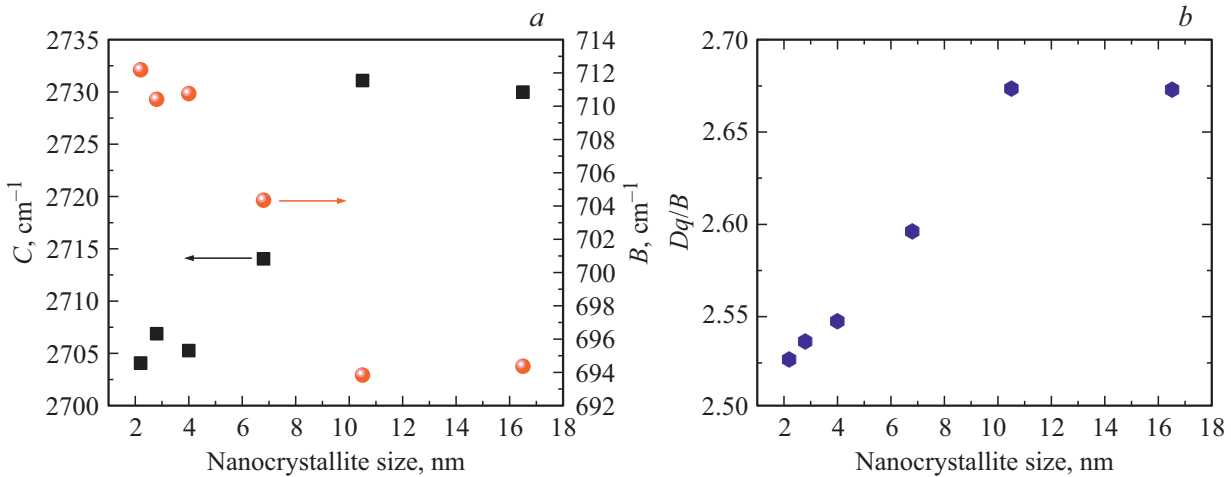


Рис. 9. (a) Параметры Рака B и C (красные кружки и черные квадраты соответственно), (b) параметр Dq/B в зависимости от размера нанокристаллитов $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$.

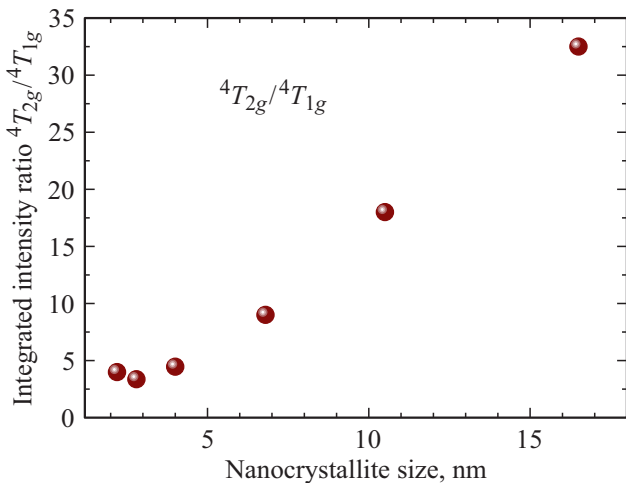


Рис. 10. Интегральное отношение интенсивностей ${}^4T_2/{}^4T_1$ в зависимости от размера нанокристаллитов $ZnAl_2O_4$.

при уменьшении расстояния металл–лиганд (рис. 9, a), т.е. с увеличением размера кристаллитов. Зависимость параметра β_1 от размера кристаллитов представлена на рис. 11. Он изменяется так же, как классический параметр β , но более линейно. Отметим, что изменения наблюдаются только в диапазоне размеров 2–10 нм; для нанокристаллитов размером более 10 нм значение нефелоксетического параметра такое же, как для монокристалла $ZnAl_2O_4$.

Очень большие времена затухания люминесценции в нанокристаллах по сравнению с объемным кристаллом в работе [26] были объяснены с привлечением эффективного показателя преломления n_{eff} , определяемого следующим образом:

$$n_{\text{eff}}(x) = xn_{\text{sample}} + (1 - x)n_{\text{med}}, \quad (4)$$

где x — коэффициент заполнения и n_{med} — показатель преломления среды, окружающей наночастицу. Поскольку время радиационного затухания зависит от показателя преломления, $\tau_R \approx 1/n(n^2 + 2)^2$, любое изменение n сильно влияет на время затухания, которое намного больше, когда диаметр зерна образца составляет порядка нанометров. Для образцов 900°C время затухания излучения составляло 45.6 ms. Поскольку Вуд и др. [16] сообщили, что время затухания люминесценции в монокристалле $ZnAl_2O_4$ составляет 32 ms, то рассчитанная величина параметра $x = 0.69$ для таких малых наночастиц кажется разумным значением.

Время затухания излучения зависит от размера нанокристаллита, а именно уменьшается с уменьшением размера (рис. 7, b). Это могло бы быть связано либо с меньшей степенью кристалличности, либо с более

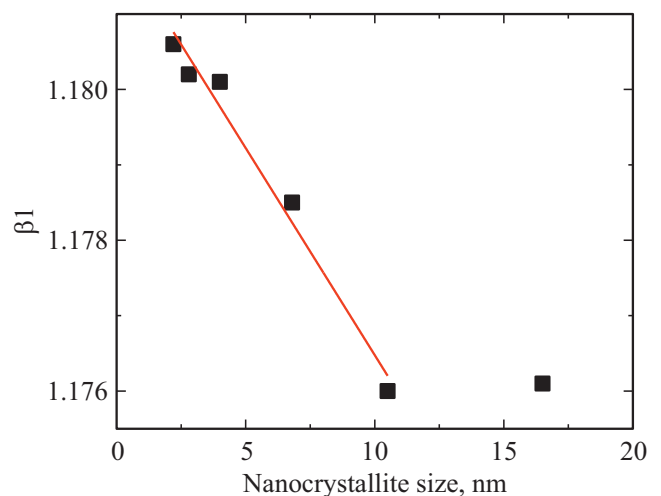


Рис. 11. Нефелоксетический параметр β_1 , рассчитанный по формуле (2), как функция размера кристаллитов.

низкой симметрией центров ионов Cr^{3+} . Маленькие (2–3 nm) нанокристаллы состоят всего лишь из дюжины элементарных ячеек цинковой шпинели, самые крупные (~ 20 nm) состоят как минимум из 10^4 элементарных ячеек. Для первых большая часть элементарных ячеек находится на поверхности нанокристаллитов в отличие от „больших“. Нанокристаллиты, отожженные при более высокой температуре и имеющие больший размер, имеют элементарные ячейки меньшего размера и гораздо „лучше организованное“ окружение, чем более мелкие, в том смысле, что их структура намного ближе к идеальной кубической симметрии, чем у мельчайших нанокристаллов. Очень долгое время затухания (46 ms) указывает на высокую симметрию узла и магнитно-дипольную природу излучения.

Повышение симметрии проявляется также в меньшем расщеплении R -линии для более крупных нанокристаллов (рис. 6). Когда хром находится в идеальном кубическом узле в центре инверсии, R -линия не расщепляется [18]. Когда локальная симметрия понижается, расщепление R -линии ΔR увеличивается. Наименьшее значение $\Delta R = 6.75 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается для образцов 900°C и с понижением температуры отжига увеличивается до 20 cm^{-1} .

В целом, когда искажение октаэдрической симметрии растёт, расщепление также увеличивается (рис. 6), для сравнения в рубине ΔR равно 29 cm^{-1} , в YAlO_3 — 47 cm^{-1} и в изумруде — 63 cm^{-1} , одно из наибольших расщеплений было замечено для Ga_2O_3 — 156 cm^{-1} . Поскольку ΔR пропорционально отклонению от идеальной кубической симметрии, его можно рассматривать как меру этого искажения.

Зависимость интегрального отношения интенсивностей ${}^4T_2/{}^4T_1$ от расстояния $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (рис. 10) является очень сильным признаком изменений симметрии позиций хрома. Это соотношение увеличивается с увеличением диаметра нанокристаллитов. Изменения в соотношении интенсивностей квартетных полос наблюдались уже для MgO [27] и MgAl_2O_4 [28]. Такое же поведение наблюдалось для $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ [29], но никто не указал, что это связано с изменением локальной симметрии иона Cr^{3+} . В кристалле MgO присутствуют две группы позиций: одна имеет низкую симметрию, а вторая — кубическую позицию высокой симметрии. Для последней отношение интенсивностей ${}^4T_2/{}^4T_1$ составляет 3.7, для первого — 1.15 (см. спектры возбуждения в [27]). Для упомянутого выше эльпасолита это соотношение составляет около 2. Такая же тенденция наблюдается и для нанокристаллитов ZnAl_2O_4 . Для более крупных нанокристаллов ионы Cr^{3+} расположены в позициях более высокой симметрии, чем для более мелких. В позициях с более высокой симметрией вероятность перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ возрастает по сравнению с вероятностью перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$.

Выводы

Нанокристаллы цинковой шпинели ZnAl_2O_4 были синтезированы гидротермальным методом. Их кристаллическая структура подтверждена рентгеновскими дифракционными спектрами и измерениями просвечивающей электронной микроскопии. Нанокристаллы, полученные при температуре отжига 120°C , имеют средний диаметр 2.2 nm, он увеличивается с температурой отжига и составляет около 16 nm для образца 900°C . Самые маленькие нанокристаллиты имеют самую большую элементарную ячейку, а также самое большое расстояние металл–лиганд $\text{Zn}-\text{Cr}^{3+}$. Элементарная ячейка и расстояние $\text{Cr}-\text{O}$ уменьшаются с увеличением температуры отжига, и для образца 900°C они такие же, как и в объемном кристалле ZnAl_2O_4 . Меньшие расстояния увеличивают силу кристаллического поля, параметр Dq/B изменяется от 2.52 для самых маленьких нанокристаллов до 2.67 для самых больших.

В более крупных нанокристаллитах ионы Cr^{3+} расположены в позициях с более высокой симметрией, в более мелких нанокристаллах, в которых элементарная ячейка больше, чем в объеме, ионы Cr^{3+} находятся в позициях с искаженной кубической симметрией. Это подтверждается большим расщеплением R -линии ΔR , меньшим отношением интенсивностей ${}^4T_2/{}^4T_1$ и меньшим временем затухания. Нефелоксетический эффект, наблюдаемый в нанокристаллах ZnAl_2O_4 , проявляется в изменении параметра Рака B , значение которого уменьшается с увеличением расстояния $\text{Cr}-\text{O}$.

Можно резюмировать представленные здесь результаты выводом о том, что нанокристаллиты с размерами более 10 nm уже обладают теми же спектроскопическими свойствами, что и большой монокристалл. Уменьшение их размера приводит к гораздо большему взаимодействию сил поверхностной энергии, поскольку все меньше и меньше элементарных ячеек находится внутри ядра кристаллита, и пропорционально увеличивается количество элементарных ячеек на поверхности кристаллита. Это приводит к увеличению объема элементарной ячейки и расстояний между лигандами и ионами активатора и, как следствие, к ослаблению поля лигандов. В конечном итоге это проявляется в нефелоксетическом эффекте. Эволюция параметров Рака и параметра β и времен затухания люминесценции линейна как функция размера кристаллитов.

Благодарности

Авторы благодарят доктора Anna Gaęgor за измерения XRD и доктора Małgorzata Małecka за измерения ПЭМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.D. Cluskey, R.J. Newport, R.E. Benfield, S.J. Gurman, G. Schmid. *Zeitschrift Fur Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, **26**, 8 (1993). DOI: 10.1007/BF01425601
- [2] P.J. Dereń, K. Lemański, A. Gagor, A. Watras, M. Matecka, M. Zawadzki. *J. Solid State Chem.*, **183**, 2095 (2010). DOI: 10.1016/j.jssc.2010.07.015
- [3] P.J. Dereń, K. Lemański. *J. Lumin.*, **131**, 445 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.11.035
- [4] J.W. Gibbs. *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, Vol. 1 (Yale University Press, New Haven, 1957).
- [5] D. Vollath, F.D. Fischer, D. Holec, F. D. Beilstein. *J. Nanotechnol.*, **9**, 2265 (2018). DOI: 10.3762/bjnano.9.211
- [6] C.K. Jorgensen. *Prog. Inorg. Chem.*, ed. by F.A. Cotton (Interscience Publishers, New York, London, 1962), p. 73–124.
- [7] M.G. Brik, S.J. Camardello, A.M. Srivastava, N.M. Avram, A. Suchocki. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **5**, R3067 (2016). DOI: 10.1149/2.0091601jss
- [8] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen. *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1977). DOI: 10.1007/978-3-642-66696-4
- [9] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen. *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths*, (Elsevier, 1987) Ch. 58, p. 1–90. DOI: 10.1016/S0168-1273(87)09004-4
- [10] R. Reisfeld, J. Hormodaly, B. Barnett. *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 248 (1972). DOI: 10.1016/0009-2614(72)87066-0
- [11] R. Reisfeld, L. Boehm. *J. Non. Cryst. Solids*, **17**, 209 (1975). DOI: 10.1016/0022-3093(75)90051-4
- [12] R. Reisfeld, L. Boehm. *J. Non. Cryst. Solids*, **16**, 83 (1974). DOI: 10.1016/0022-3093(74)90070-2
- [13] P.J. Dereń, A. Watras, A. Gagor, R. Pązik. *Cryst. Growth Des.*, **12**, 4752 (2012). DOI: 10.1021/cg300435t
- [14] A. Suchocki, S.W. Biernacki, M. Grinberg. *J. Lumin.*, **125**, 266 (2007). DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.08.039
- [15] A.L. Tchougr?eff, R. Dronskowski. *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2606 (2009). DOI: 10.1002/qua.21989
- [16] D.L. Wood, G.F. Imbusch, R.M. Macfarlane, P. Kisliuk, D.M. Larkin. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5255 (1968). DOI: 10.1063/1.1668202
- [17] W. Mikenda, A. Preisinger. *J. Lumin.*, **26**, 53 (1981). DOI: 10.1016/0022-2313(81)90169-1
- [18] W. Mikenda, A. Preisinger. *J. Lumin.*, **26**, 67 (1981). DOI: 10.1016/0022-2313(81)90170-8
- [19] W. Mikenda. *J. Lumin.*, **26**, 85 (1981). DOI: 10.1016/0022-2313(81)90171-X
- [20] J. Derkosch, W. Mikenda. *J. Lumin.*, **28**, 431 (1983). DOI: 10.1016/0022-2313(83)90010-8
- [21] H.H. Luc, T.K. Nguyen, V.M. Nguyen, A. Suchocki, A. Kaminska, V.K. Le, V.H. Nguyen, T.T. Luong. *Acta Phys. Pol. A*, **104**, 581 (2003). DOI: 10.12693/APhysPolA.104.581
- [22] M. Zawadzki. *Solid State Sci.*, **8**, 14 (2006). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.006
- [23] M. Zawadzki. *J. Alloys Compd.*, **439**, 312 (2007). DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.077
- [24] G. Williamson, W. Hall. *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953). DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [25] R. Pielaszek. *J. Alloys Compd.*, **382**, 128 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.05.040
- [26] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan. *Phys. Rev. B*, **60**, 12 (1999). DOI: 10.1103/physrevb.60.r14012
- [27] F. Castelli, L. Forster. *Phys. Rev. B*, **11**, 920 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.11.920
- [28] P. Gluchowski, R. Pazik, D. Hreniak, W. Streck. *Chem. Phys.*, **358**, 52 (2009). DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.12.018
- [29] R.J. da Fonseca, A. Tavares, P. Silva, T. Abritta, N. Khaidukov. *Solid State Commun.*, **110**, 519 (1999). DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00008-3

Перевод с английского
С.А. Климин