

АНТОШКИНА С. А., РЯБОЧКИНА П. А.¹

**СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ YbPO₄:Er²**

Аннотация. В работе представлены результаты исследования фазового состава, морфологии, размеров и спектрально-люминесцентных свойств наноразмерных кристаллических порошков YbPO₄:Er и YbPO₄·0,8:H₂OEr. Выявлены особенности люминесценции данных соединений и высказано предположение об их возможных причинах.

Ключевые слова: нанокристаллы, редкоземельный ион, рентгенофазовый анализ, спектроскопия диффузного отражения, люминесценция.

ANTOSHKINA S. A., RYABOCHKINA P. A.

**THE STRUCTURE AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES
OF NANOSIZED CRYSTALL POWDERS OF YbPO₄:ER**

Abstract. The paper presents the results of a study of phase composition, morphology, sizes and spectral-luminescent properties of nanosized crystal powders of YbPO₄:Er и YbPO₄·0,8:H₂OEr. The luminescence features of these compounds are identified and their possible reasons are suggested.

Keywords: nanocrystals, rare-earth ion, X-ray diffraction analysis, diffuse reflection spectroscopy, luminescence.

¹ Авторы статьи выражают благодарность: Павлову А. М., к.ф.-м.н., научному сотруднику Колледжа королевы Марии Лондонского университета (QMUL) – за помощь в проведении исследований образцов методом ПЭМ; Мишкину В. П., младшему научному сотруднику кафедры общей физики института физики и химии МГУ им. Н. П. Огарёва – за помощь в проведении качественного элементного анализа образцов; Кяшкину В. М., к.ф.-м.н., доценту кафедры твердого тела института физики и химии МГУ им. Н. П. Огарёва – за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов; Хлучиной Н. А., инженеру кафедры органической химии института физики и химии МГУ им. Н. П. Огарёва – за помощь в проведении исследований методом ИК-спектроскопии; к.ф.-м.н. Ушакову С. Н., старшему научному сотруднику института общей физики им. А. М. Прохорова РАН – за консультации по вопросам интерпретации результатов экспериментов.

² Работа выполнена в рамках государственного задания 01 10 0210059 611 код проекта 2952.

В последнее время интерес исследователей привлекают наноразмерные кристаллические порошки, активированные редкоземельными (РЗ) ионами. Данный интерес обусловлен возможностью получения для них люминесценции в различных диапазонах длин волн путем варьирования типа РЗ иона и высокой фотостабильностью по сравнению с органическими люминофорами. Благодаря наличию люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, наноразмерные кристаллические частицы с РЗ-ионами представляют интерес для биомедицинских применений.

В связи с этим, представляется интересным исследование структуры, морфологии и спектрально-люминесцентных характеристик наноразмерных кристаллических порошков ортофосфатов и гидратов ортофосфатов, активированных РЗ ионами. Материалы данного типа, как правило, характеризуются монодисперсностью и низкой степенью агрегированности, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов для применения в медицине и биологии.

В настоящей работе были исследованы наноразмерные кристаллические порошки ортофосфатов и гидратов ортофосфатов иттербия, активированные ионами Er^{3+} . Образцы были получены методом гидротермально-микроволнового синтеза [1] к.х.н. А. С. Ванецевым в Институте физики Тартуского университета (Эстония).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выполнены при помощи микроскопа JEM-2100 JEOL в Колледже королевы Марии Лондонского университета (QMUL).

Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен с помощью дифрактометра Empyrean производства компании PANalytical B.V. ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1,5414 \text{ \AA}$) с гониометром вертикального типа и детектором PIXcel 3D. Дифракционные максимумы на рентгенограммах идентифицировали с использованием банка данных PDF 2 1911. Качественный элементный анализ порошков осуществлялся с помощью энергодисперсионной приставки к растровому электронному микроскопу QUANTA 200 I 3D.

Для регистрации ИК-спектров образцов в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ использовался ИК-Фурье-спектрометр ИнфраЛюм, образцы для исследований готовились по стандартной методике – прессовались в таблетки с KBr.

Спектры диффузного отражения для образцов получены с помощью приставки к спектрофотометру Lambda 950 Perkin Elmer – 150 мм интегрирующей сферы. Спектры люминесценции зарегистрированы с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. В качестве источника излучения использовались полупроводниковый лазерный диод с $\lambda_{\text{изл}} \approx 970 \text{ нм}$ и твердотельный лазер с $\lambda_{\text{изл}} \approx 532,8 \text{ нм}$. В качестве приемников излучения использовались фотоумножитель ФЭУ-100 и германиевый

фотодиод ФД-7Г. На рисунке 1 представлены результаты ПЭМ для порошков $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$) (А) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$).

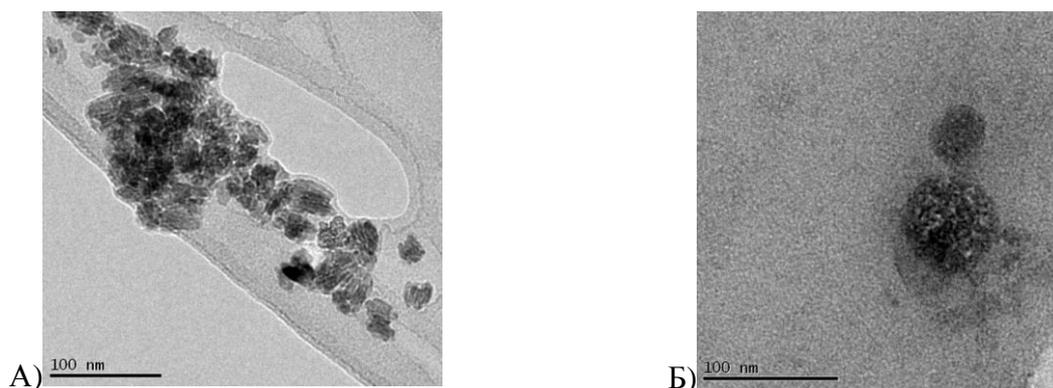


Рис. 1. Фотографии кристаллических порошков $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$) (А) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$) (Б), полученные при помощи ПЭМ.

Как видно из рисунка 1, образцы порошков ортофосфатов иттербия и гидратов ортофосфатов иттербия состоят из частиц с формой близкой к сферической с диаметром 30-50 нм. Стоит отметить, что в образце $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$) присутствует значительное количество частиц меньшего размера. Образцы характеризуются монодисперсностью и низкой степенью агрегации.

Для уточнения фазового состава исследуемых порошков был выполнен рентгенофазовый анализ. Полученные дифрактограммы приведены на рисунке 2. Из сравнения дифрактограмм исследуемых образцов с данными базы PDF2 1911 [2 – 3] следует, что образец безводного ортофосфата соответствует фазе ортофосфата иттербия с тетрагональной структурой ксенотима, а образец гидрата ортофосфата – гексагональной рабдофанитоподобной фазе состава $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$.

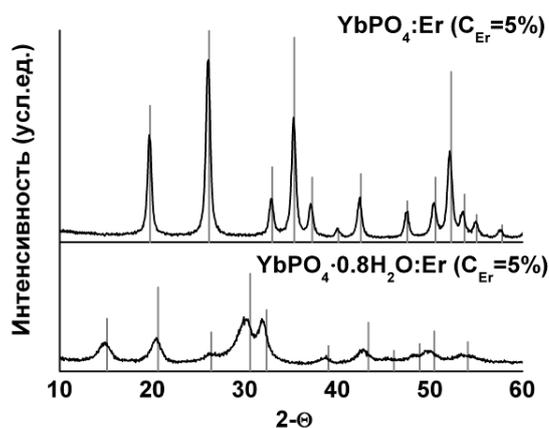


Рис. 2. Дифрактограммы кристаллических порошков $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$) и $\text{YbPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5 \text{ at. \%}$).

Из результатов РФА с использованием формулы Шерера можно оценить значения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР):

$$\beta = \frac{C\lambda}{\Lambda \cos \Theta}, \quad (1)$$

где β – полуширина линии, Λ – размер ОКР, λ – длина волны рентгеновского излучения, Θ – Брэгговский угол, $C=0.94$ – константа.

Размеры ОКР составили 20 ± 2 нм для $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5$ ат.) и 7 ± 1 нм для $\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5$ ат.).

На рисунке 3 представлены спектры диффузного рассеяния образцов $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ и $\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5$ ат. %), преобразованные в соответствие с функцией Кубелки-Мунка:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S}, \quad (2)$$

где k – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния, R_∞ – относительное диффузное отражение образца, отнесенное к непоглощающему стандарту MgO .

Из спектров идентифицированы полосы поглощения, обусловленные переходами с основного состояния $^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2}$ ионов Er^{3+} , а также интенсивная полоса поглощения в области 960 нм, соответствующая переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} .

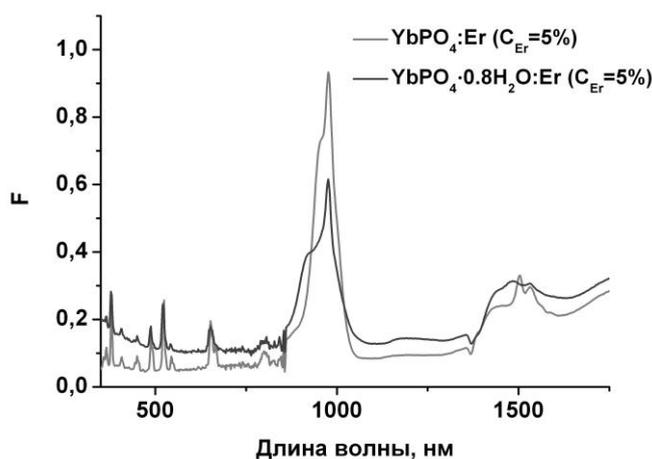


Рис. 3. Спектры отражения порошков $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ и $\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}}=5$ ат. %).

В соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4 А), ионы Er^{3+} характеризуются люминесценцией в видимой и ближней ИК областях спектра. Соактивация ионами Yb^{3+} позволяет получить эффективную апконверсионную люминесценцию. Схема, иллюстрирующая процессы переноса энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} , приведена на рисунке Б).

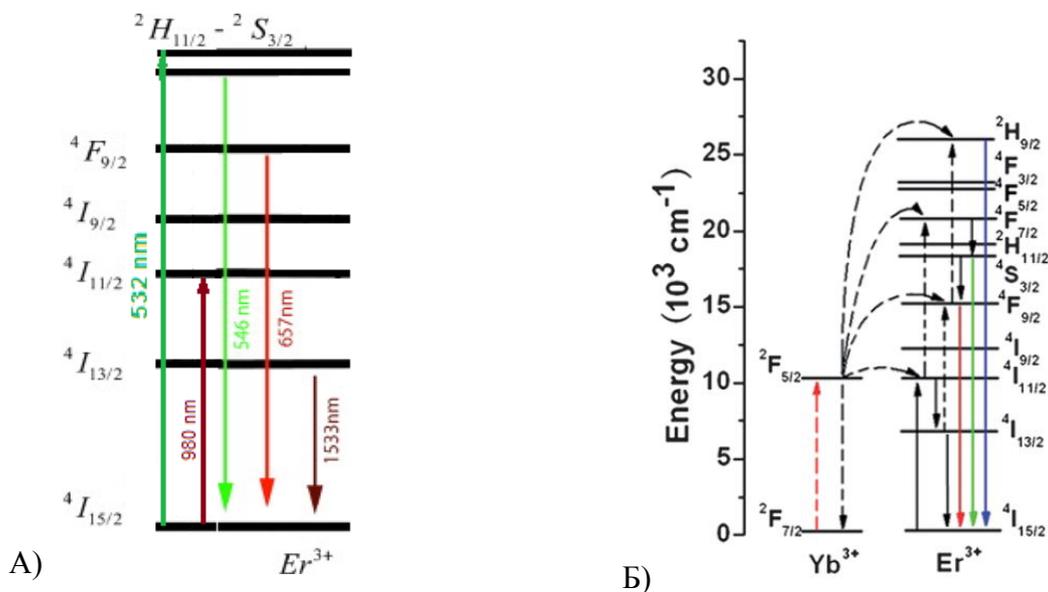


Рис. 4. А) наиболее важные излучательные переходы ионов Er^{3+} в видимой и ближней ИК областях; Б) перенос энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+}

На рисунке 5 представлены полученные спектры люминесценции наноразмерных кристаллов $YbPO_4:Er$ ($C_{Er}=5$ ат. %), $YbPO_4 \cdot 0,8H_2O:Er$ ($C_{Er}=5$ ат. %), обусловленные переходами ионов Er^{3+} с уровней $2H_{9/2}$, $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$, $4F_{9/2}$, $4I_{13/2}$ при возбуждении уровня $2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} .

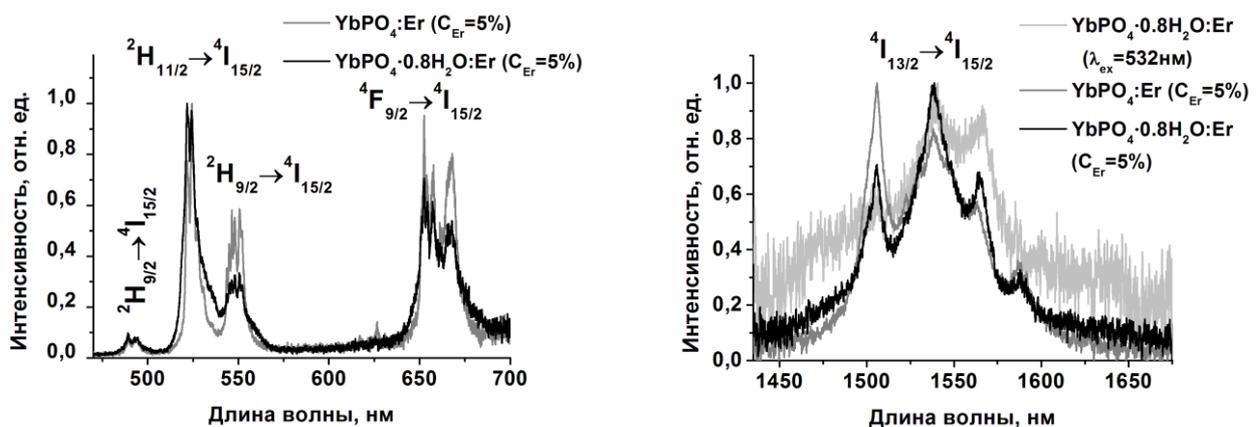


Рис. 5. Спектры люминесценции порошков $YbPO_4:Er$ ($C_{Er}=5$ ат. %) и $YbPO_4 \cdot 0,8H_2O:Er$ ($C_{Er}=5$ ат. %).

Следует отметить, что при возбуждении уровня $4S_{3/2}$ ($\lambda_{ex} = 532$ нм) ионов Er^{3+} для образца $YbPO_4 \cdot 0,8H_2O:Er$ ($C_{Er}=5$ ат. %) была зарегистрирована люминесценция только с уровня $4I_{13/2}$, а характерная для объемных монокристаллов люминесценция с других уровней ионов Er^{3+} отсутствовала при данном способе возбуждения. Данный факт можно связать с тушением люминесценции ионов Er^{3+} на OH^- -группах, адсорбированных из атмосферы на поверхность частиц. С целью проверки данного предположения были зарегистрированы ИК-спектры исследуемых нанопорошков, представленные на рисунке 6.

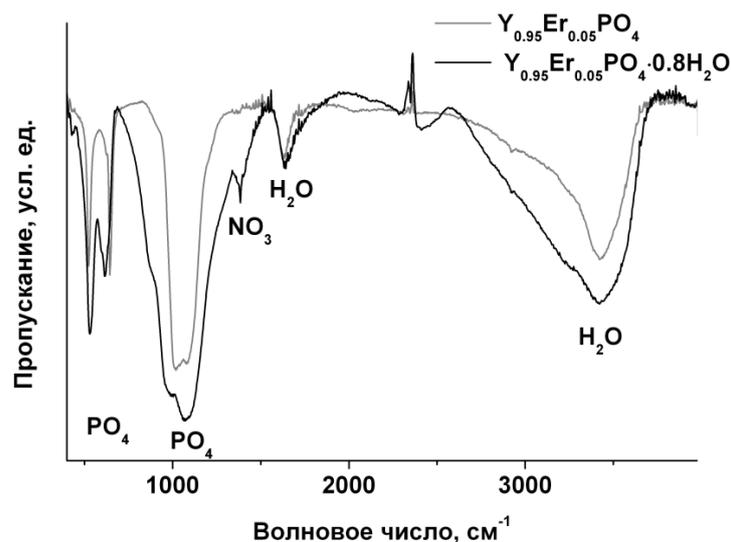


Рис. 6. ИК-спектры порошков $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ и $\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$

Путем сравнения полученных результатов с литературными данными [4] установлено, что полосы с максимумами 525 см^{-1} , 644 см^{-1} ($\text{YbPO}_4:\text{Er}$) и 536 см^{-1} , 617 см^{-1} ($\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$), а также полоса с максимумом 1087 см^{-1} характеризуют поглощение фосфатных групп. Полосы с максимумами 3425 см^{-1} и 1635 см^{-1} обусловлены поглощением воды, адсорбированной на поверхности частиц, и гидроксогрупп, что подтверждает предположение о возможных причинах отсутствия люминесценции) ионов Er^{3+} при возбуждении уровня $^4\text{S}_{3/2}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$). Полоса с максимумом 1383 см^{-1} в образце $\text{YbPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}:\text{Er}$ связана с колебаниями NO_3 групп, присутствие которых обусловлено наличием в образце остатков продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванецев А. С., Гайтко О. М., Чувашова И. Г. и др. Синтез нанодисперсных порошков $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ с использованием гидротермально-микроволновой обработки // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 441, № 2. – С. 196–200.
2. Herrmann J., Eysel W. // Mineral.-Petrogr. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., ICDD Grant-in-Aid – 1994.
3. Min W., Daimon K., Ota T., Matsubara T. et al. Synthesis and Thermal Reactions of Rhabdophane-(Yb or Lu) // Mater. Res. Bull. – 2000. – V. 35. – P. 2199.
4. Li C., Hou Z., Zhang C. et al. Controlled Synthesis of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}$) and V^{5+} Ion-Doped YPO_4 Nano-Microstructures with Tunable Luminescent Colors // Chemical Materials. – 2009. – V. 21(19). – P. 4598–4607.