

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной
университет, 2013

УДК 535.37

НАНОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ РЗЭ

М.Г. Зуев^{1,3}, С.Ю. Соковнин^{2,3}, В.Г. Ильвес²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

³Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

zuev@ihim.uran.ru, sokovnin@ier.uran.ru

Аннотация: Получены люминофоры $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ в виде микро- и нанопорошков (НП). Установлено, что при переходе от микро- к НП происходит модификация колебательного спектра нанобразцов: обедняется плотность колебательных состояний. Увеличивается ширина запрещенной зоны силикатов при переходе от микро- к наносостоянию. В спектре свечения нанолюминофоров происходит уширение линий люминесценции и изменение их интенсивности.

Ключевые слова: *наноаморфный люминофор, электронный пучок, спектрально-люминесцентные свойства.*

Известны различные методы получения нанопорошков. Существует способ получения НП, включающий испарение мишени электронным пучком, конденсацию паров материала в камере испарения и осаждение НП, отличающийся тем, что испарение мишени осуществляют импульсным электронным пучком с энергией не более 100 кэВ, длительностью импульсов от 20 до 300 мкс, плотностью энергии не менее 1 МДж/см², который на пути к мишени проводят через систему создания перепада давления газа, с помощью которой в камере испарения создают давление газа в диапазоне 1–20 Па для охлаждения частиц, осаждение которых производят на охлаждаемый вращающийся диск [1]. Известен также метод получения нанопорошка путем испарения электронным пучком (ИЭП) в различных газовых средах [2]. Этими методами получают нанопорошки простых оксидов: SiO_2 , MgO , Gd_2O_3 и др.

Радиационные методы получения НП сложных оксидов не разработаны. Для получения наносиликатов вначале синтезировали соединение: $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ со структурой оксиапатита (пространственная группа $P6_3/m$, $Z=1$) методами керамической технологии и золь-гель способом. На рис. 1, а представлена характерная дифрактограмма исходного микропорошка этого соединения. Параметры решетки $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ параметры $a=9,3849\text{Å}$, $c=7,002\text{Å}$, $V=526,116\text{Å}^3$.

Методом горячего прессования были получены мишени в виде таблеток. Мишени были отожжены при 1400°C в течение 40 ч. Диаметр мишени равен 3,2 мм, высота – 8–10 мм. Мишень светло-голубого цвета. Мишень установлена в графитовый брусок. НП получали испарением

керамических мишеней на воздухе с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2. Напряжение – 40 кВ, частота – 100 Гц, ток пучка – 0,5–0,6 А. Время эксперимента – 60 мин. Площадь сканирования пучка по неподвижной мишени составляла 2 см². Осаждение НП из мишени производили на стекло. На рис. 1 б представлена характерная дифрактограмма НП. Видно, что образец аморфный. Порошки имели белый цвет. Удельная поверхность исходного микронного порошка S_{sp} составляла 0,51 м²/г. Средний размер частиц НП определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЕТ). Значение БЕТ поверхности нанопорошка $S_{sp} = 191,61$ м²/г. Плотность $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ равна ~ 5 г/см³. По данным микроскопии образцы НП аморфные (микроскоп JEOL JEM 2100). После обжига НП при 1200°C, судя по дифрактограмме (рис. 1 б), НП переходит в кристаллическое состояние со структурой оксиапатита.

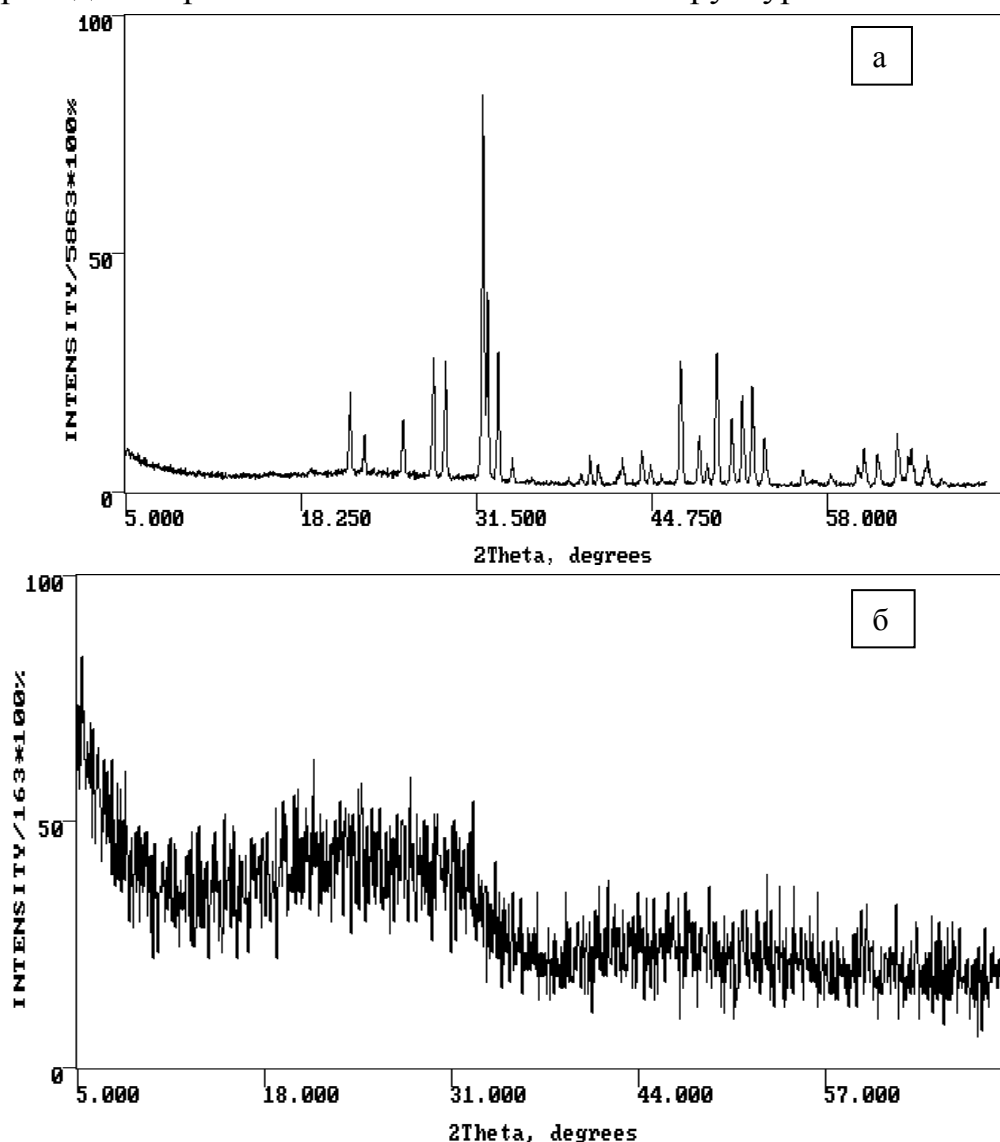


Рис. 1. Дифрактограмма исходного микропорошка оксиапатита (а) и нанопорошка (б).

Электронная микроскопия НП $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ (см. рис. 2) с помощью просвечивающего микроскопа (ТЕМ) показала, что наночастицы порошка достаточно сильно агломерированы (рис. 2 а), имеют неправильную форму с тенденцией к образованию квазисферических частиц и соединены между собой перешейками произвольной длины и формы (рис. 2 б).

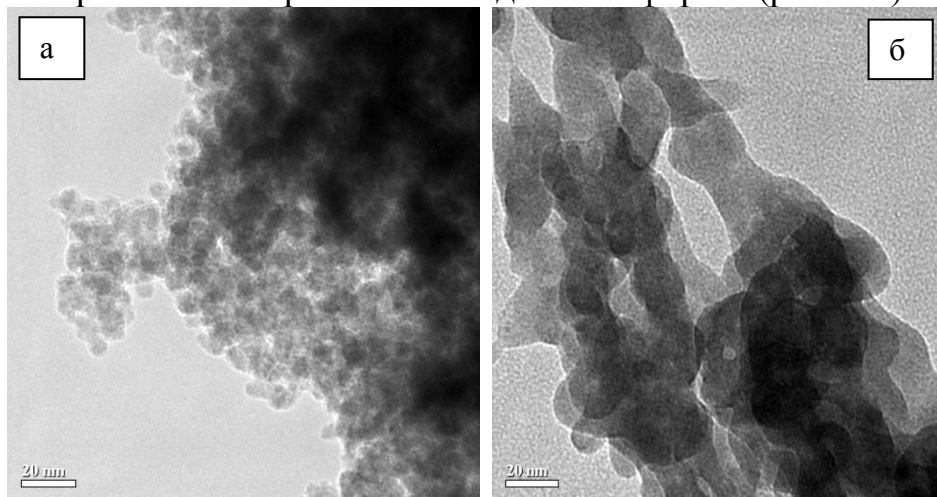


Рис. 2. а) типичный агломерат из квазисферических наночастиц $Sr_2Y_8(SiO_4)O_{26}:Eu$; б) ТЕМ снимок перешеек (спаек) между квазисферическими частицами $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$.

Данные электронографии и ТЕМ HR снимки (рис. 3) показали, что НП $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ состоит исключительно из аморфных частиц. Преимущественный размер частиц ~ 15 нм.

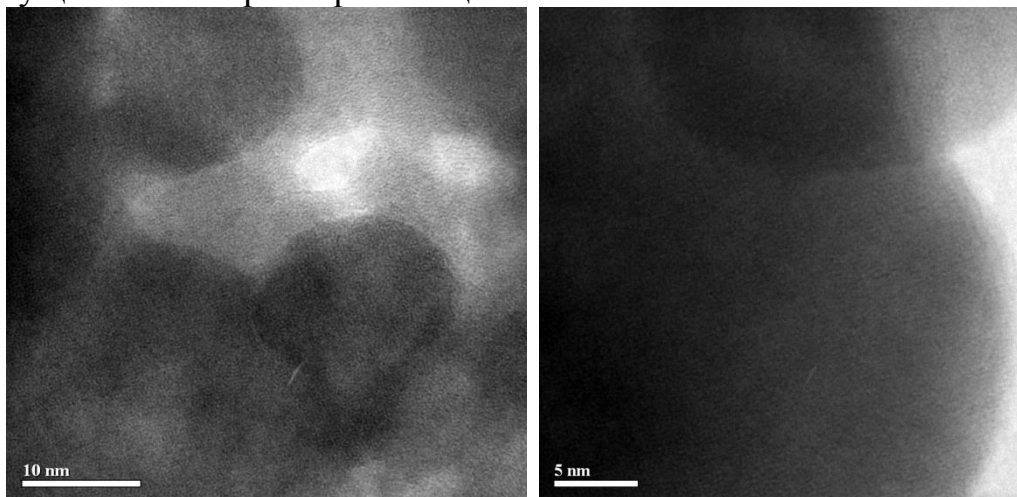


Рис. 3. а) ТЕМ HR изображение (шкала 10 нм) участка агрегата из наночастиц $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ квазисферической формы; б) ТЕМ HR изображение (шкала 5 нм) аморфных наночастиц $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$.

В рассматриваемых кристаллах апатита site-симметрия атомов $Y(Gd)-4f$, $Sr-4f$, $Y(Gd)-6h$, $Si-6h$, $O-6h$, $O-12i$, $O-2a$; $Z=1$. Европий,

замещая атомы иттрия, может также занимать позиции $4f$ и $6f$. Для уточнения энергетической структуры оптических центров люминесценции рассмотрим динамику кристаллической решетки кристаллофосфоров. Вначале проведем фактор-групповой анализ колебаний идеальных кристаллов апатита. В результате анализа получим следующее представление для оптических колебаний силиката:

$$\Gamma = 10A_g(R) + 20E_{1g}(R) + 22E_{2g}(R) + 10A_u(IR) + 20E_{1u}(IR)$$

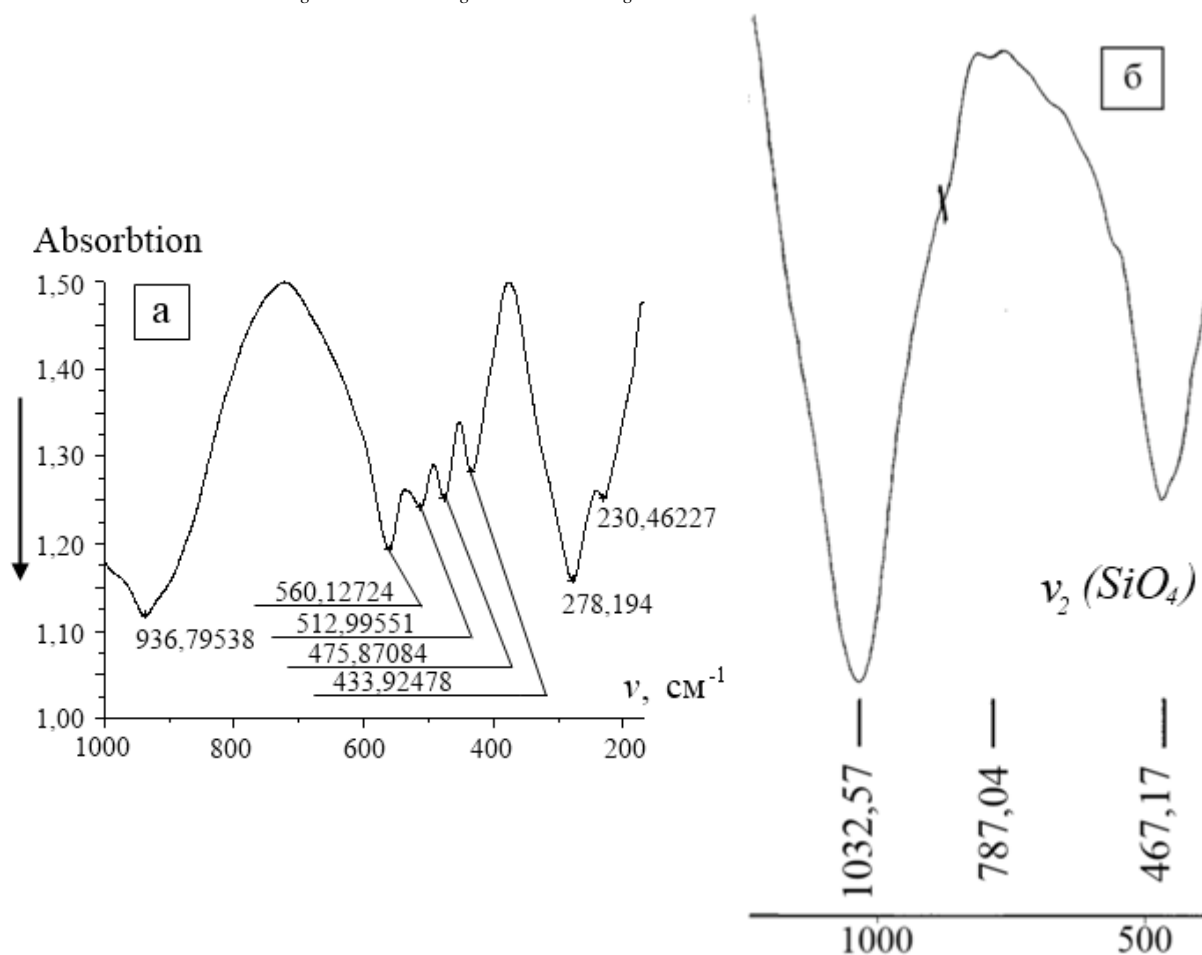


Рис. 4. ИК спектры $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$: а – микропорошок, б – НП.

Итак, в спектрах КР следует ожидать 52 линии, а в спектрах ИК – 30 полос. Колебательный спектр реальных кристаллов, содержащих примесь европия, а также НП, может отличаться от спектра идеальных кристаллов. Это отличие может быть обусловлено наличием дефектов кристаллической решетки. Колебания тетраэдра SiO_4 в апатите могут влиять на люминесцентные характеристики оптических центров. Ионы европия, замещающие ионы иттрия (гадолиния), находятся в кристаллической решетке вблизи тетраэдров SiO_4 . Поэтому можно ожидать влияние европия на колебания SiO_4 . Кроме того, может происходить изменение частот колебаний SiO_4 при переходе от микропорошка к НП. На рис. 4

представлен ИК спектры микро – (а) и НП (б) $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$. При сравнении частот колебаний SiO_4 этих соединений можно заметить, что в спектре НП отсутствуют частоты ν_3 ($\sim 937\text{ см}^{-1}$) и ν_3 ($\sim 561\text{ см}^{-1}$). В микропорошках эти частоты имеются. Таким образом, происходит модификация колебательного спектра НП оксисиликата: обедняется плотность колебательных состояний. Это может отразиться на электрон-фононном взаимодействии примесных РЗ-ионов (в частности, европия).

На рис. 5 а изображен КР-спектр микропорошка $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$. Интенсивная линия при 865 см^{-1} относится к частоте ν_3 колебаний тетраэдра SiO_4 . В КР-спектре НП $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$, в отличие от микропорошка, частота ν_3 колебаний тетраэдра SiO_4 подавлена (рис. 4 б)

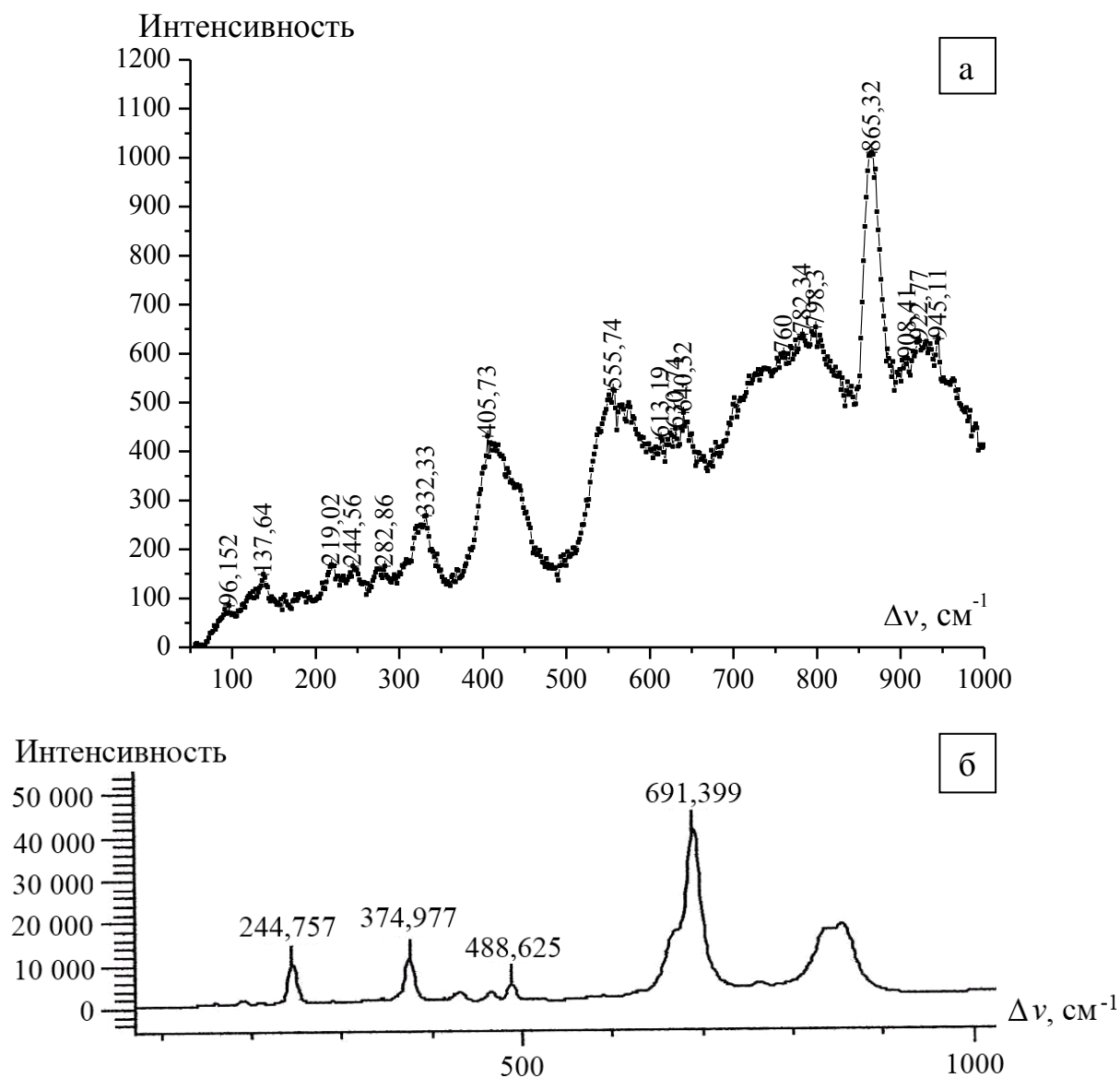


Рис. 5. КР-спектры $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$: а – микропорошок, б – НП.

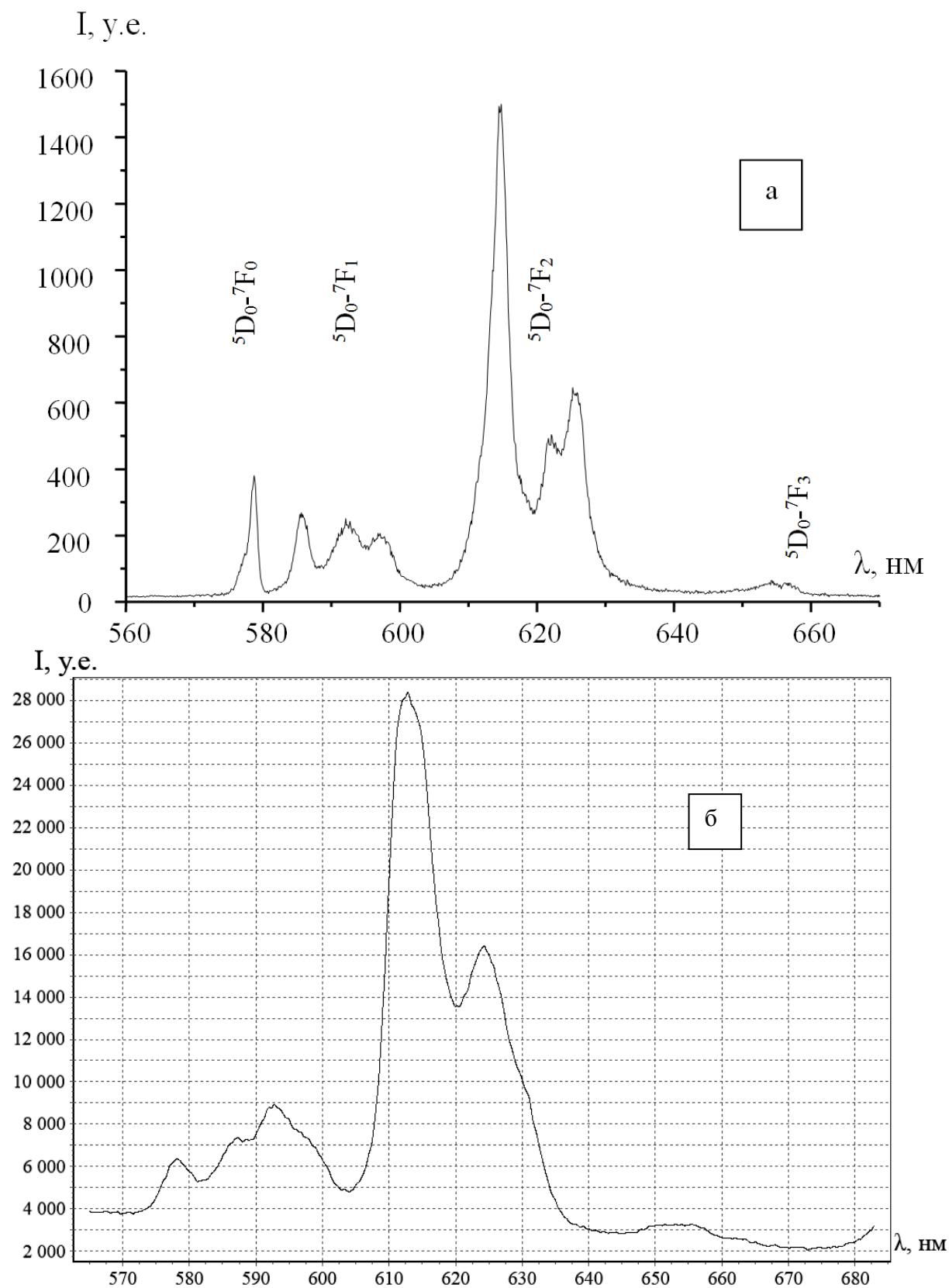


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$: а – микропорошок, б – НП.

Рассмотрим спектрально-люминесцентные характеристики образцов в микро- и наносостоянии. В люминофорах $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ с микронным размером частиц обнаружена интенсивная фотолюминесценция ионов Eu^{3+} . В этих объектах образуются также ионы Eu^{2+} . При этом в решетке кристаллов образуются кислородные вакансии. В спектрах возбуждения люминесценции ионов европия обнаружены пики поглощения, обусловленные вакансиями. При увеличении длины волны детектирования сигналов люминесценции максимумы пиков смещаются в длинноволновую область спектра в диапазонах длин волн $\lambda_{ex} \sim 395-500$ и $323-370$ нм.

Таким образом, обнаружен новый канал безызлучательной передачи энергии от вакансий примесным атомам европия [3,4]. На рис. 6. изображены спектры фотолюминесценции микрокристаллов $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ и НП при возбуждении светом в интервале $\Delta\lambda_{ex} = 250-290$ нм. Полоса перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ неоднородно уширена. Разложение ее на гауссовские компоненты позволяет выделить две полосы с максимумами при 577 и 581 нм. Эти полосы подтверждают существование двух оптических центров, сформированных Eu^{3+} . Расщепление уровня 7F_1 на три уровня подтверждает, что симметрия кристаллического поля лигандов, формирующих оптические центры ниже тригональной. Таким образом, данный спектр является суммарным спектром люминесценции двух центров. Следует, однако, отметить, что в целом спектры люминесценции этих двух оптических центров не сильно отличаются друг от друга.

Следовательно, микроструктура кристаллического поля в системе «ион Eu^{3+} + лиганды» также близка для этих центров. Поэтому можно предполагать, что ион Eu^{3+} при введении его в позиции $4f$ и $6f$ несколько меняет положения лигандов. Формируется близкая для двух центров микроструктура ближайшего кислородного окружения ионов Eu^{3+} . Из сравнения спектров видно, что в нанобразце линии люминесценции уширены. Кроме того, наблюдается сдвиг спектральных линий. Происходит также некоторое возрастание оранжевой линии спектра. После обжига нанолюминофора на воздухе спектр люминесценции Eu^{3+} совпал с таковым для микрочастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта «Разработка и спектральные характеристики нанолюминофоров, полученных при электронном испарении мишеней на основе апатит силикатов» (12-М-23-2007) и Программы ОХНМ «Новые фотолюминесцентные материалы на основе неорганических оптических сред. Новые полифункциональные материалы с широкополосной эмиссией для преобразования УФ излучения в видимый свет» (проект

12-Т-3-1009), а также частичной финансовой поддержке РФФИ, Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (13-08-96056r_ural-a).

Библиографический список:

1. Пат. 2353573. Российская Федерация, МПК⁷ В82В 3/00 В22F 9/12 В22F 9/14. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, Чанг Ку Ри; заявитель и патентообладатель Институт электрофизики Уральского отделения РАН. – № 2006145131/02; заявл.18.12.2006; опубл. 27.04.2009, Бюл. 2009, № 12. – 12 с.
2. **Гончаров, В.Б.** Радиационно-термический синтез нанопорошков металлов, оксидов и нанесенных катализаторов / В.Б. Гончаров, С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, П.Г. Цырюльников, А.И. Низовский // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 1/2. – С. 184-89.
3. **Zuev, M.G.** Synthesis and spectral characteristics of $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2: Eu$ polycrystals / M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin. // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – I. 1. – P. 52-58.
4. **Карпов А.М.** Золь-гель синтез и спектральные характеристики кристаллофосфоров $Sr_2Y_{8(1-x)}Eu_{8x}Si_6O_{26}$ / А.М. Карпов, М.Г. Зуев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 4. – С. 579-586.