

Люминесценция ионов Eu^{3+} в порошках ультрадисперсного алмаза

Г. Е. Малашкевич¹⁾, В. А. Лапина, Г. И. Семкова, П. П. Першукевич, Г. П. Шевченко

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 10 февраля 2003 г.

Исследована люминесценция ионов Eu^{3+} в порошках ультрадисперсного алмаза, активированных путем пропитки раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и термообработанных при различных температурах. Обнаружено многократное, по сравнению с аналогичным образом термообработанной азотнокислой солью европия, увеличение эффективности возбуждения состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} в полосе переноса заряда. Эффект объясняется увеличением степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$ и изменением координационного полиэдра активатора в результате образования химических связей $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$.

PACS: 78.55.-m, 78.67.-n

Порошки ультрадисперсного алмаза (УДА), полученные детонационным синтезом, состоят из наночастиц, представляющих собой алмазные ядра со средним размером ~ 4 нм, покрытые кластерной оболочкой неалмазного углерода в так называемой “луковичной” форме (“onion-like” carbon) [1]. На этой оболочке располагаются вкрапления графитовой фазы, в которой содержатся также различные типы углеводородов и примеси [1, 2]. Такие наночастицы проявляют люминесцентные свойства в видимой и ближней УФ областях спектра, а ширина запрещенной зоны неалмазного углерода может понижаться до 2 эВ с повышением доли “графитовых” sp^2 -связей над “алмазными” sp^3 -связями (в монокристаллическом алмазе она составляет 5.5 эВ) [3, 4]. Отмеченные особенности делают УДА интересным объектом для исследования его влияния на спектрально-люминесцентные свойства редкоземельных ионов, внедренных в “луковичную” оболочку. В настоящей работе приводятся результаты такого исследования при использовании в качестве спектроскопического зонда ионов Eu^{3+} .

Образцы готовились смешиванием в условиях ультразвукового диспергирования сухого порошка УДА с водно-спиртовым раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, подвергались высушиванию, а затем последовательному отжигу на воздухе при различных температурах (T_{an}) в течение 30 мин (скорость нагрева составляла 300 град/ч). Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались методом “на отражение” на спектрофлуориметре СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно

[5] и представлялись в координатах: число квантов на единичный интервал длин волн $[dn(\lambda)/d\lambda]$ — длина волны. Все спектральные измерения проводились при $T = 298$ К. Разложение спектральных полос на индивидуальные компоненты и определение их барицентров осуществлялось по методикам, изложенным в [6, 7].

На рис.1 приведены СЛ Eu -содержащего порошка УДА (образец 1), отожженного при различных температурах, длина волны возбуждения $\lambda_{exc} = 280$ нм (кривые 1). Здесь же изображены спектры люминесценции порошка кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (образец 2), отожженного и измеренного в идентичных условиях (кривые 2). На вставках изображены фрагменты этих спектров, снятые с высоким разрешением. Данные спектры нормированы путем приведения максимума полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} ($\lambda \sim 615$ нм) к единице; на вставках нормированы к максимуму полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, лежащей в области 585–600 нм. Как видно, при $T_{an} = 450$ °С (рис.1а) для образца 1 по сравнению с образцом 2 имеет место длинноволновое смещение барицентра нерасщепляющейся полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda \sim 580$ нм) и радикальное изменение картины расщепления полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda \sim 710$ нм). Повышение T_{an} до 700 °С (рис.1б) ведет к значительному сужению спектральных полос, изменению их формы и появлению избыточных компонент в полосах, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1$. При $T_{an} = 1000$ °С (рис.1с) наблюдается существенное нивелирование различий между спектрами сравниваемых образцов.

На рис.2 изображены СВЛ исследованных образцов, нормированные к максимуму “магнитодипольной” полосы $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ($\lambda \sim 530$ нм), длина волны регистрации $\lambda_{reg} = 611$ нм. Видно, что при $T_{an} = 450$ °С (рис.2а) для образца 1 (кривая 1), по

¹⁾e-mail: malash@imaph.bas-net.by

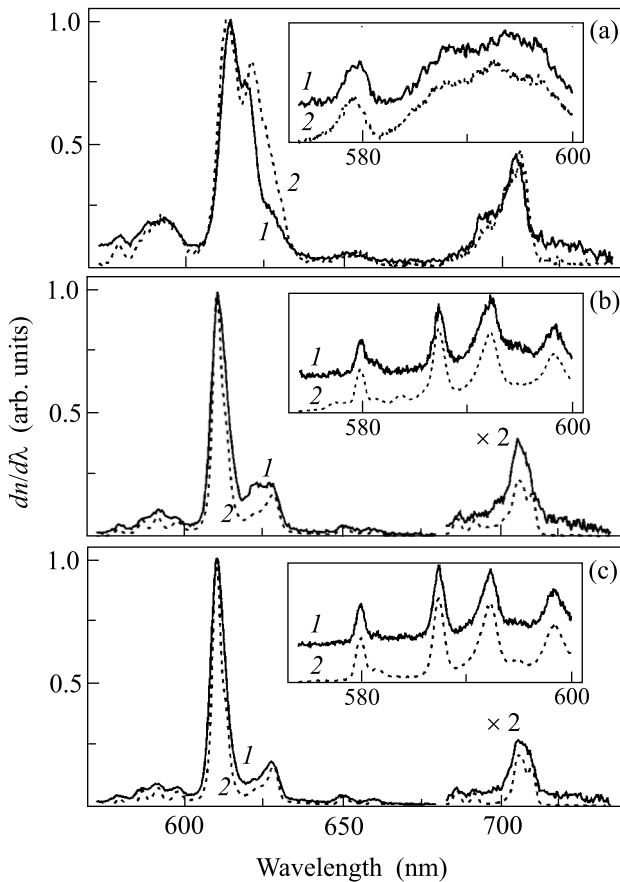


Рис.1. Спектры люминесценции Eu-содержащего порошка УДА (1) и кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), отожженных на воздухе; $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм. Ширина полосы регистрации $\Delta\lambda_{\text{reg}} = 2.6$ нм и 0.2 нм (на вставке). $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 2.6$ нм и 0.3 нм (на вставке). T_{an} , °C: 450 (a), 700 (b), 1000 (c)

сравнению с образцом 2 (кривая 2) имеет место приблизительно девятикратное увеличение интенсивности широкой полосы при $\lambda \sim 250$ нм, полуторакратное снижение относительной интенсивности полосы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda \sim 395$ нм) и многократное – полос ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2, {}^5D_4$ ($\lambda \sim 382$ и 364 нм, соответственно). При $T_{\text{an}} = 700$ °C (рис.2b) наблюдается существенное и неоднотипное перераспределение интенсивностей “электродипольных” $f-f$ -полос активатора в спектрах обоих образцов, а превышение интенсивности полосы при $\lambda \sim 250$ нм на кривой 1 по сравнению с кривой 2 приближается к двадцатикратному. При $T_{\text{an}} = 1000$ °C (рис.2c) интенсивности и форма $f-f$ -полос для сравниваемых образцов значительно сближаются, а соотношение интенсивностей полос при $\lambda \sim 250$ нм снижается до восьми раз. Сканирование щелью монохроматора с $\Delta\lambda_{\text{reg}} = 2$ нм по полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при $T_{\text{an}} = 450$ и 1000 °C слабо от-

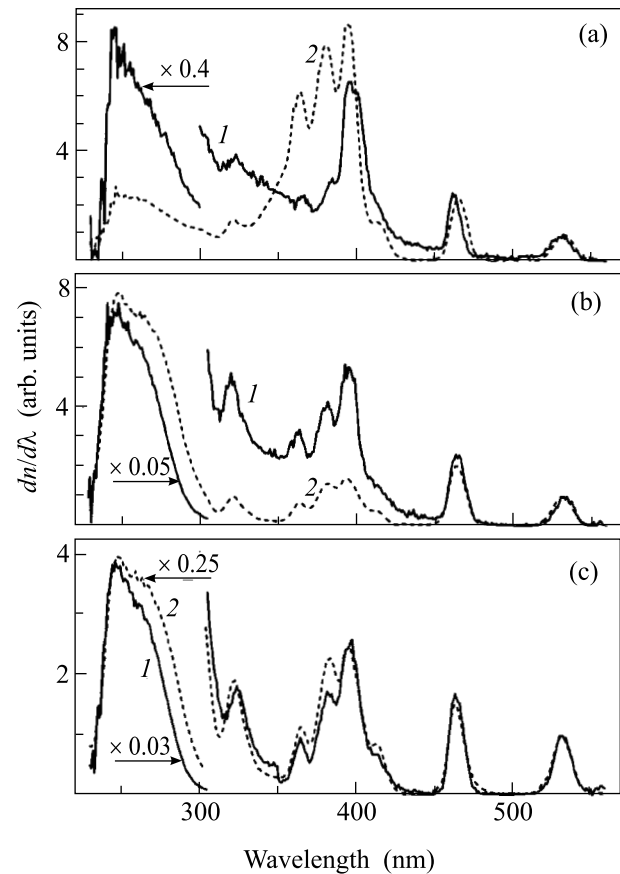


Рис.2. Спектры возбуждения люминесценции Eu-содержащего порошка УДА (1) и кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), отожженных на воздухе; $\lambda_{\text{reg}} = 611$ нм, $\Delta\lambda_{\text{reg}} = 2$ нм; T_{an} , °C: 450 (a), 700 (b), 1000 (c)

ражается на СВЛ. Для образцов с $T_{\text{an}} = 700$ °C при таком сканировании перераспределение относительных интенсивностей и формы $f-f$ -полос более существенно, однако во всех случаях эффективность возбуждения люминесценции Eu^{3+} в образце 1 при $\lambda \sim 250$ нм остается многократно выше, чем в образце 2. Здесь следует отметить, что при многодневной выдержке сравниваемых образцов, отожженных при $T_{\text{an}} = 450$ °C во влажной атмосфере относительная интенсивность широкой коротковолновой полосы, а также форма и интенсивности $f-f$ -полос как в СВЛ, так и в СЛ для них становятся практически идентичными. При $T_{\text{an}} \geq 700$ °C такого эффекта не замечено.

В дополнение к изложенным результатам необходимо сообщить, что цвет полученных порошков активированного УДА изменялся в следующей последовательности: серый ($T_{\text{an}} = 450$ °C), розовый ($T_{\text{an}} = 700$ °C), светло-бежевый ($T_{\text{an}} = 1000$ °C). Существенно также отметить, что СЛ неактивирован-

ного УДА при $\lambda_{\text{exc}} = 240$ нм и $T_{\text{an}} = 450$ °С характеризуется широкой ($\Delta\lambda \sim 250$ нм) слабоструктурной полосой с максимумом в области 500 нм. Соответствующий СВЛ слабо зависит от λ_{reg} и представляет собой полосу, которая достигает заметной интенсивности при $\lambda < 250$ нм, а ее максимум лежит за пределами коротковолновой границы рабочей области системы регистрации ($\lambda \approx 215$ нм).

Согласно [8], при используемом режиме отжига и $T_{\text{an}} = 450$ °С имеет место полное обезвоживание кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, возможно, появление фазы оксоосоли EuONO_3 . Образующиеся при этом оптические центры Eu^{3+} , судя по кривым 1 и 2 на рис.1а, характеризуются низкой симметрией и большим неоднородным уширением. Заметное длинноволновое смещение на 0.5 нм (15 см^{-1}) барицентра полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} на рис.1а и значительное ослабление “электродипольных” $f-f$ -полос Eu^{3+} на рис.2а при переходе от образца 2 к образцу 1 свидетельствуют о повышении в среднем степени ковалентности химической связи $\text{Eu}-\text{O}$ [9]. Очевидно, что причиной такого повышения является взаимодействие ионов Eu^{3+} и EuO^+ с “луковичной” оболочкой УДА и с находящимися на ее поверхности остаточными кислотными группами (карбонильными, карбоксильными и др. [2]) с образованием связей $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$. Действительно, рассчитывая силу единичной химической связи по методике [10], основанной на использовании электроотрицательностей взаимодействующих элементов, несложно показать, что для связей $\text{N}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ она составляет 1.94 и 1.80 относительных единиц, соответственно. Это, согласно известному правилу “поляризации и контрполяризации”, ведет к более слабому “перетягиванию” кислорода от европия в цепи $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$ и увеличению степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$. При этом значительное увеличение расщепления полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ указывает, согласно [11], на изменение формы координационного полиэдра активатора. По-видимому, именно эти два факта и приводят к многократному увеличению интенсивности наиболее коротковолновой полосы возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в УДА. Исходя из подобия этой полосы для обоих образцов, а также отсутствия аналогичной полосы в СВЛ неактивированного УДА, ее следует связать с поглощением в полосе переноса заряда $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$. Не исключено, что в действительности эффективность возбуждения в полосе $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ еще выше, так как, судя по серому цвету образца 1, возможно ее экранирование поглощением оболочки УДА. Что касается сходства СЛ и СВЛ сравниваемых образцов с $T_{\text{an}} = 450$ °С после выдерж-

ки во влажной атмосфере, то его логично связать с образованием основных солей европия в результате реакции гидролиза.

При $T_{\text{an}} = 700$ °С происходит превращение безводных солей европия в оксоосоли и частично в оксиды [8]. Это находит свое отражение в резком уменьшении неоднородного уширения и, судя по появлению дополнительных компонентов в области полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1$ (см. вставку на рис.1б), в появлении двух типов оптических центров Eu^{3+} в образце 1 и трех либо четыре – в образце 2. При этом степень ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$ в основном типе центров как в образце 1, так и в образце 2 увеличивается, причем расстояние между барицентрами соответствующих нерасщепляющихся полос сокращается до 0.05 нм (1.5 см^{-1}), однако форма координационного полиэдра активатора, исходя из сохранения характера расщепления полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, сохраняется. Очевидно, что значительное повышение для УДА эффективности возбуждения состояния 5D_0 в полосе переноса заряда $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ в этом случае может объясняться как увеличением квантового выхода внутрикомплексной передачи возбуждений, так и ослаблением гашения люминесценции в результате увеличения ширины запрещенной зоны “луковичной” оболочки из-за частичного выгорания аморфного углерода. Согласно литературным данным [12], указанный квантовый выход повышается при смещении полосы поглощения с переносом заряда в коротковолновую сторону, что имеет место и в нашем случае: барицентры полос $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ на рис.2б и с для образца 1 смещаются относительно соответствующих полос образца 2 на 4.7 нм (690 см^{-1}) и 3.9 нм (570 см^{-1}), соответственно. Одновременно такое смещение является дополнительным свидетельством увеличения степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$, поскольку при этом энергия отрыва электрона от лиганда и перехода его к активатору должна возрастать.

Значительное нивелирование различий в спектрах, обусловленных $f-f$ -переходами Eu^{3+} в сравниваемых образцах, при $T_{\text{an}} = 1000$ °С можно объяснить выгоранием большей части аморфного углерода. Примечательно, что уже при $T_{\text{an}} = 1100$ °С различия в СЛ сравниваемых образцов практически отсутствуют, однако эффективность возбуждения люминесценции в полосе $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ для УДА остается примерно в семь раз выше. По-видимому, это обусловлено сохранением связей $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$, но уже за счет незамкнутых поверхностных связей алмазного кластера.

Можно полагать, что обнаруженное многократное увеличение интенсивности люминесценции ио-

нов Eu^{3+} при возбуждении в полосе переноса заряда, связанное с их химическим взаимодействием с поверхностью УДА, имеет универсальный характер и должно в большей или меньшей степени проявляться во всех случаях, когда происходит образование химических связей между металлами с переменной валентностью и углеродсодержащими наночастицами.

Авторы выражают признательность ЗАО «Синта» (Минск, Беларусь) за предоставленные образцы УДА.

1. А. Е. Алексенский, М. В. Байдакова, А. Я. Вуль, В. И. Сиклицкий, ФТТ **41**, 740 (1999).
2. А. В. Губаревич, Г. С. Ахремкова, В. А. Лапина, Журн. физ. химии, в печать.
3. М. Е. Компан, Е. И. Теруков, С. К. Гордеев и др., ФТТ **39**, 2156 (1997).
4. А. Е. Алексенский, В. Ю. Осипов, Н. А. Крюков и др., Письма в ЖТФ **23**, 39 (1997).
5. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов*, М.: Мир, 1972 (С. А. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Amsterdam–London–New York: Elsevier Publishing Company, 1968).
6. Л. Г. Бражник, Р. Г. Жбанков, Журн. аналит. химии **49**, 257 (1994).
7. Б. И. Степанов, В. П. Грибковский, *Введение в теорию люминесценции*, Минск: Изд. АН БССР, 1963.
8. *Химия редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты*, под ред. В. П. Орловского и Н. Н. Чудинова, М.: Наука, 1984.
9. М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова, *Спектры люминесценции европия*, М.: Наука, 1974.
10. Н. Н. Ермоленко, Стекло, ситаллы и силикатные материалы **5**, 3 (1976).
11. В. С. Корольков, А. Г. Маханек, ЖПС **48**, 975 (1988).
12. Н. С. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава, *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров*, Киев: Наукова думка, 1976.