

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 541.136

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹, Е. В. ТРЕТЬЯК¹, Е. В. ФРОЛОВА¹,
Ю. В. БОКШИЦ¹, Г. В. ШИШКО¹, А. В. АНТАНОВИЧ¹,
С. Е. КИЧАНОВ², Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ³

**ФОРМИРОВАНИЕ
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ
И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ**

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Институт физики Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

С использованием коллоидно-химических методов синтеза получены ультрадисперсные порошки композита $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+} + \text{Lu}_2\text{O}_3$. Методами оптической спектроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и структурные особенности в зависимости от концентрации оксида. Установлено образование стабильной дефектной структуры $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ в присутствии Lu_2O_3 . Обсуждается влияние оксида на структурные и люминесцентные свойства системы «гранат + оксид», которое носит сложный характер и зависит не только от формирования устойчивой дефектной структуры граната и диффузии ионов Ce^{3+} из матрицы-хозяина в оксид, но и от взаимодействия (или его отсутствия) оксида с матрицей с образованием новых соединений.

The crystal structure and spectral luminescent properties of composite phosphors $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ synthesised by colloid chemical approach have been studied by means of X-ray and neutron powder diffraction and optical spectroscopy methods. The formation of stable defect structures of the $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ in the presence of Lu_2O_3 has been evidenced. The influence of Lu_2O_3 on the structural and luminescence properties of “garnet-oxide” composite system was discussed. This influence has multiple nature and depends not only on the diffusion processes of Ce^{3+} ions from matrix to oxide and formation of defect structure of garnet, but on interaction (or it's absence) between Lu_2O_3 and matrix with the formation of new compounds.

Ключевые слова: композиты, алюмолютециевый гранат, нейтронная дифракция, коллоидно-химические методы.

Keywords: composites, aluminium luthetium garnet, neutron diffraction, colloid-chemical methods.

Сложнооксидные системы, допированные ионами РЗЭ, находят широкое применение в различных оптических устройствах, таких как светоизлучающие диоды, лазеры, томографы, детекторы рентгеновского и γ -излучения и др. Все возрастающие требования, предъявляемые к современной лазерной технике, люминофорам и наукоемкой продукции, приводят к необходимости постоянного улучшения характеристик таких материалов и поиску новых. Интерес вызывают гафнаты стронция и бария, допированные ионами редкоземельных элементов, как перспективные материалы для таких медицинских приложений, как компьютерная томография и позитронная эмиссионная томография [1–3]. Семейство боратов РЗЭ ($RM_3(BO_3)_4$) где R – Y и лантаноиды, M – Al, Ga, Se, Cr, Fe, также вызывает значительный интерес исследователей, поскольку они сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейно-оптические свойства, характеризуются отсутствием концентрационного тушения вследствие относительно большого расстояния (5–6 Å) между ионами Ln–Ln и относятся к материалам нового поколения для лазеров [4]. Перспективными материалами для производства сцинтилляторов являются алюмолютециевые и алюмоиттриевые гранаты, которые характеризуются сравнительно высокой плотностью, что определяет их высокую тормозную способность к ионизирующему излучению [5, 6]. Кроме этого, указанные сцинтилляторы характеризуются высокой механической прочностью и радиационной устойчивостью.

В последнее время большое внимание уделяется получению оптически активных материалов не в виде монокристаллов, а в виде керамики, производство которой является менее энергоемким и затратным. Необходимой стадией в технологии получения керамики является получение вещества в порошкообразном состоянии с нанометровым размером частиц. Экономически выгодным способом формирования таких нанопорошков по сравнению с твердофазным синтезом являются методы коллоидной химии, в частности совместное осаждение гидроксосоединений металлов из раствора, при котором возможно в широких пределах варьировать условия синтеза и тем самым управлять составом, структурой, морфологией и, соответственно, рабочими характеристиками конечного продукта – многокомпонентного оксида. Так, применение этих методов позволяет тонко контролировать оптические свойства конечного материала за счет формирования метастабильных (аморфных) фаз с высокой концентрацией дефектов [7] или изменения кристаллического окружения иона-активатора. Все сказанное и определяет актуальность проводимых в лаборатории нанохимии исследований процессов синтеза с использованием методов коллоидной химии наноразмерных сложнооксидных систем, активированных ионами РЗЭ, и композитов на их основе, а также влияния условий синтеза на их структурные особенности и спектрально-люминесцентные свойства [8–20].

В данной статье представлены результаты детального исследования методом нейтронной дифракции структурных особенностей алюмолютециевого граната, активированного ионами Ce^{3+} (LuAG : Ce) и дополнительно содер-

жащего оксид лютеция ($\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$), синтезированного с использованием коллоидно-химических методов, и их влияния на спектрально-люминесцентные свойства композита. Интерес к данному композиту связан с тем, что нами показана возможность получения на его основе высокоплотной сцинтилляционной прозрачной керамики с высокой эффективностью радиolumинесценции и тормозной способностью к γ -излучению с энергией более 0,5 МэВ за счет введения в $\text{LuAG} : \text{Ce}$ наночастиц оксида лютеция [12]. Подчеркнем, что в случае исследования сложных оксидных соединений нейтронография является наиболее информативным структурным методом, позволяющим изучать атомную структуру кристаллов, содержащих легкие элементы, в частности кислород, что во многих случаях затруднительно сделать с помощью рентгенографии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез золя $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Золь Lu_2O_3 получали методом обратного осаждения: 0,1М водный раствор $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ при постоянном перемешивании медленно прикапывали к раствору аммиака ($\rho = 0,983 \text{ г/см}^3$) до $\text{pH} \sim 9,0-9,5$. Образующийся осадок промывали дистиллированной водой методом декантации до начала самопроизвольной пептизации, а затем обрабатывали ультразвуком в присутствии разбавленного раствора HNO_3 в качестве пептизатора до получения слабо опалесцирующего золя ($\text{pH} \sim 5,0-5,5$). По данным ПЭМ, размер частиц Lu_2O_3 в золе составляет 40–60 нм. Концентрация Lu_2O_3 в золе, определенная гравиметрическим методом, равна 3,3 масс. %. Стабильность зольей несколько месяцев.

Получение $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$. Ультрадисперсные порошки $\text{LuAG} : \text{Ce}$ получали соосаждением предшественника из водного раствора соответствующих солей и его последующей термообработкой на воздухе. Для синтеза использовали 1М водные растворы нитратов Lu^{3+} , Al^{3+} , раствор гидрокарбоната аммония ($\sim 25 \text{ г} / 100 \text{ г}$ воды) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все реактивы были марки «ч. д. а.» или «о. с. ч.». Осаждение проводили следующим образом. Исходные растворы солей $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении по оксидам ($\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 5$), смешивали, добавляли навеску $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 1 ат. % по замещаемому иону Lu^{3+} и перемешивали в течение нескольких часов. Полученный раствор со скоростью $\sim 3 \text{ см}^3/\text{мин}$ прикапывали к раствору осадителя – водному раствору гидрокарбоната аммония для обеспечения более гомогенного распределения катионов в предшественнике. Образующуюся суспензию предшественника делили на 4 равных части, к каждой из которых добавляли золь Lu_2O_3 из расчета 0, 10, 20 и 30 масс. % Lu_2O_3 в $\text{LuAG} : \text{Ce}$. Осадки предшественника выделяли центрифугированием, промывали 2 раза дистиллированной водой и высушивали на воздухе при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, а затем двухстадийно прогревали на воздухе при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч и $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре HZG 4A с использованием CuK_α -излучения в режиме накопления сигнала от 5 до 80° с шагом $0,02^\circ$. Морфологию и размер частиц исследуемых образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO-1420. Спектры фотолуминесценции измеряли при комнатной температуре на спектрофлуориметре СДЛ-2. Длина волны возбуждения люминесценции в эксперименте составляла $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм. Полученные спектры корректировали на спектральную чувствительность системы регистрации и представляли в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн от λ . Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-12 [21] импульсного высокопроточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И. М. Франка, ОИЯИ, Дубна). Дифракционные спектры измеряли при углах рассеяния $2\theta = 135^\circ$. Для данного угла рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2\text{Å}$ составляло $\Delta d/d = 0,012$. Характерное время измерения одного спектра – 1 ч. Объем исследуемых образцов составлял ~ 50 мм³. Анализ дифракционных данных производили методом Ритвельда с помощью программ MR1A [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным СЭМ, образцы LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu₂O₃ представляют собой порошки, состоящие из скоплений частиц округлой формы. Наличие спаек между частицами свидетельствует о начале процесса спекания при 1300°C .

Средний размер частиц в образцах LuAG : Ce + Lu₂O₃ с 0, 10, 20 и 30 масс. % Lu₂O₃ составляет соответственно 225 ± 5 , 181 ± 5 , 122 ± 5 , 178 ± 5 нм. Немного меньший средний размер частиц в образцах, содержащих Lu₂O₃, может быть связан с тем, что Lu₂O₃, имеющий более высокую температуру плавления, чем LuAG : Ce, препятствует росту частиц LuAG : Ce в процессе термообработки предшественника.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифракционные спектры исходного образца LuAG : Ce и образцов композита LuAG : Ce + Lu₂O₃. На рентгенограммах всех образцов присутствуют дифракционные пики, соответствующие кубической структуре LuAG : Ce с пространственной группой $Ia\bar{3}d$ [23]. В случае образцов LuAG : Ce + 20 % Lu₂O₃ и LuAG : Ce + 30 % Lu₂O₃ на их дифрактограммах наряду с дифракционными пиками, соответствующими основной фазе LuAG : Ce, наблюдается появление дополнительных максимумов при углах $2\theta \sim 35^\circ$ и $\sim 45^\circ$ (обозначены символом *), которые относятся к наиболее интенсивным отражениям, характерным для фазы Lu₂O₃ с кубической структурой (пространственная группа $I2_13$).

Параметр элементарной ячейки (a) исходного LuAG : Ce и композита LuAG : Ce + Lu₂O₃, а также размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры внутренних напряжений (ϵ) исследуемых образцов, рассчитанные методом Вильямсона–Холла [24–25], представлены в таблице.

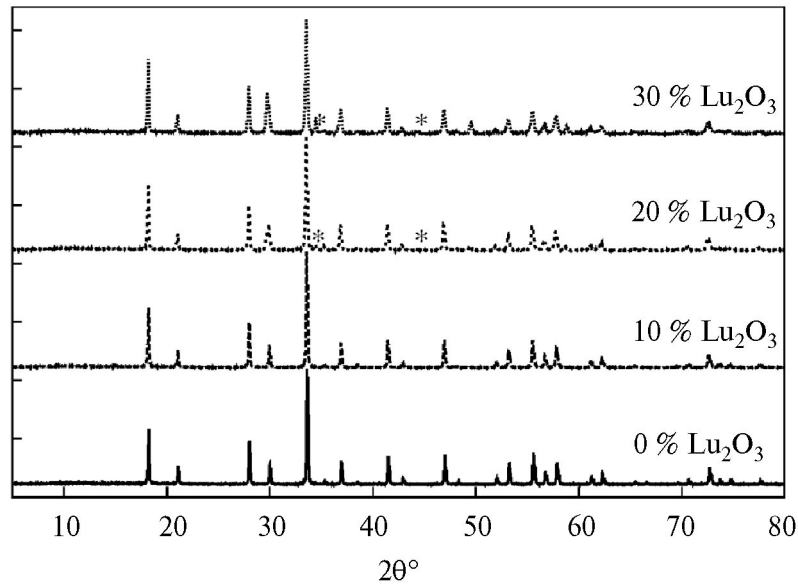


Рис. 1. Рентгенограммы порошков LuAG : Ce + Lu₂O₃ с различным содержанием Lu₂O₃

Как следует из таблицы, введение оксида лутеция в LuAG : Ce приводит к увеличению параметра a и значения ОКР, но особенно значительно изменяется величина внутренних напряжений (ϵ) с ростом концентрации Lu₂O₃ в композите. Предположительно, с учетом особенностей коллоидно-химического метода синтеза, который позволяет получать системы с высокой поверхностной энергией [26], увеличение параметра a и величины внутренних напряжений (ϵ) связано с образованием в присутствии Lu₂O₃ более дефектной структуры LuAG : Ce [27].

Характеристики образцов LuAG : Ce + Lu₂O₃

Концентрация Lu ₂ O ₃ , %	a , Å	ОКР, нм	ϵ , 10 ⁻⁵
0	11,87	59,5	2,1
10	11,89	66,3	4,9
20	11,90	63,3	7,8
30	11,91	68,6	11

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu₂O₃ и вторые производные этих спектров, которые позволяют выявить количество и положение перекрывающихся полос под сложным контуром. Видно, что спектры люминесценции (рис. 2, а) всех образцов характеризуются слаборазрешенным дублетом с максимумами при $\lambda_{\text{max}} \approx 510$ и 550 нм. Явного сдвига положения максимумов этого дублета в зависимости от концен-

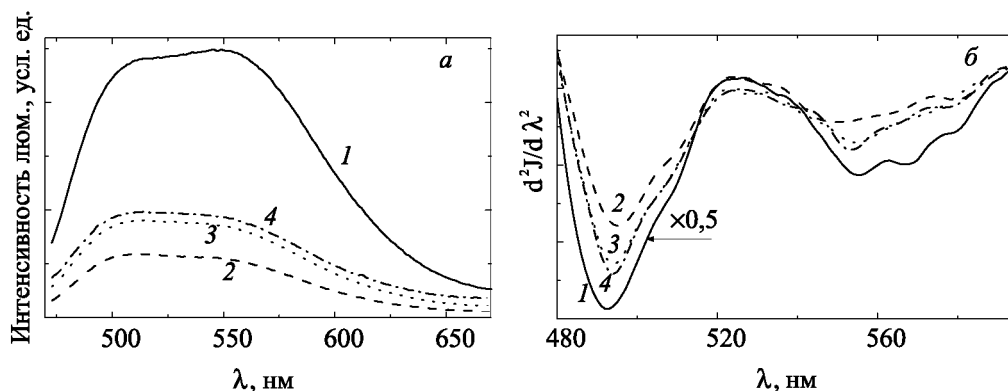


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (а) и их вторые производные (б) порошков LuAG : Ce + Lu₂O₃ с различной концентрацией Lu₂O₃: 1, 2, 3, 4 – 0, 10, 20, 30 масс. %

трации Lu₂O₃ не наблюдается, однако имеет место изменение их относительной интенсивности. В случае исходного образца LuAG : Ce характерна более высокая интенсивность длинноволновой составляющей, а для образцов LuAG : Ce + Lu₂O₃ более интенсивной является коротковолновая составляющая.

Кроме того, интегральная интенсивность люминесценции исходного образца при добавлении Lu₂O₃ уменьшается. Наибольшее уменьшение (в ~4 раза) наблюдается в случае образца LuAG : Ce + 10 % Lu₂O₃. При увеличении концентрации Lu₂O₃ более 10 % наблюдается небольшой рост интегральной интенсивности люминесценции, но все равно она остается значительно меньше, чем у LuAG : Ce. Кривые вторых производных спектров люминесценции (рис. 2, б) характеризуются несколькими минимумами в области длинноволновой составляющей дублета и одним минимумом и плечом в области коротковолновой, причем положение этих минимумов зависит от концентрации Lu₂O₃ в LuAG : Ce.

Нейтронные дифракционные спектры образцов исходного LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu₂O₃ представлены на рис. 3. Обработку полученных экспериментальных данных по нейтронной дифракции осуществляли в рамках структурной модели с кубической симметрией *Ia3d* [23]. В этой структурной модели атомы Lu(Ce) находятся в позициях 24(c) (1/8, 0, 1/4), атомы алюминия в позициях Al1 – 16(a) (0, 0, 0) и Al2 – 24(d) (3/8, 0, 1/4), а атомы кислорода в позициях 96(h) (x, y, z). Особенностью кубической структуры алюмолютециевых гранатов является наличие трех кристаллографических позиций с неэквивалентным кислородным окружением: искаженной додекаэдрической для атомов Lu/Ce, октаэдрической и тетраэдрической для атомов Al1 и Al2 соответственно [23].

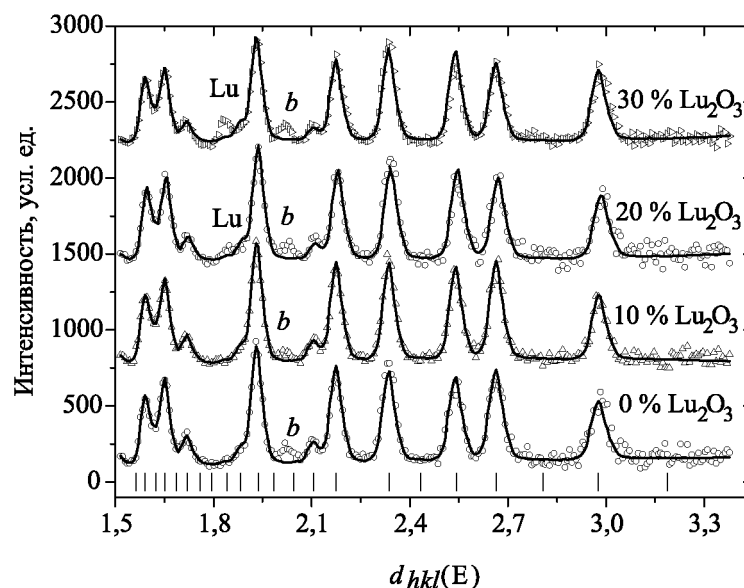


Рис. 3. Нейтронные дифракционные спектры образцов исходного LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu₂O₃. Вертикальными штрихами внизу показаны положения дифракционных пиков для кубической фазы с пространственной группой $Ia\bar{3}d$. Символ «b» указывает дополнительный рефлекс от материала контейнера образца, а «Lu» – рефлексы от фазы оксида лютетия Lu₂O₃

На нейтронных дифракционных спектрах всех исследуемых образцов (см. рис. 3) присутствуют максимумы, соответствующие фазе LuAG : Ce. В спектрах образцов LuAG : Ce + 20 % Lu₂O₃ и LuAG : Ce + 30 % Lu₂O₃ присутствует дополнительный дифракционный максимум на $d_{hkl} \sim 1,9 \text{ Å}$, который относится к рефлексу от кристаллической фазы Lu₂O₃, обнаруженной также методом рентгеновской дифракции.

На основе анализа нейтронных дифракционных спектров рассчитаны структурные параметры и межатомные длины связей для исследуемых образцов.

На рис. 4 представлена зависимость параметра кубической элементарной ячейки LuAG : Ce и длины связи Al–O в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях от концентрации Lu₂O₃. При добавлении Lu₂O₃ к LuAG : Ce и с увеличением его концентрации наблюдается как увеличение параметра элементарной ячейки LuAG : Ce (рис. 4, а), что согласуется с данными, полученными при анализе результатов РФА (см. таблицу), так и увеличение длины связи Al–O в октаэдрическом кислородном окружении. Длина связи Al–O в тетра-

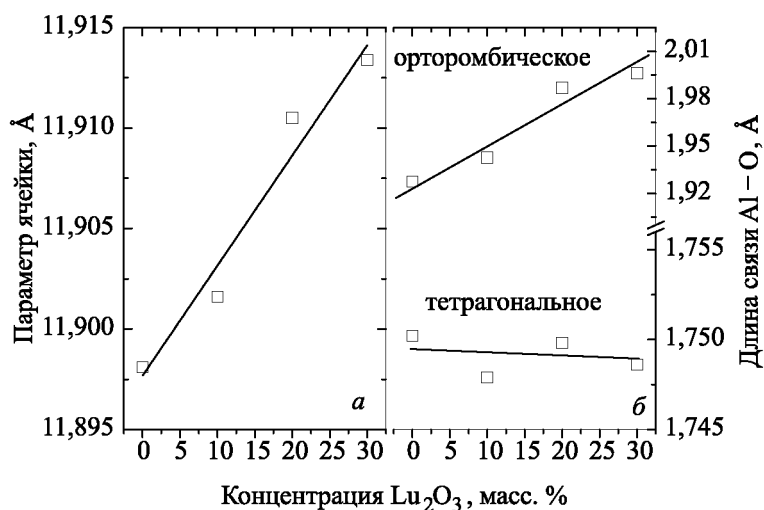


Рис. 4. Параметр элементарной ячейки (а) и длина связи Al—O в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружениях (б) для образцов исходного LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu_2O_3 в зависимости от концентрации Lu_2O_3

эдрическом кислородном окружении при этом практически не изменяется (рис. 4, б).

На рис. 5 представлена зависимость длины связи Lu—O от концентрации Lu_2O_3 . При увеличении концентрации Lu_2O_3 наблюдается рост большей межатомной связи Lu—O1 и уменьшение связи Lu—O2, что указывает на анизотропный характер изменения объема кислородного додекаэдра вокруг атомов Lu (Ce).

Для характеристики анизотропии изменения кислородного додекаэдра использовали следующий параметр искажения додекаэдра: $S = (l_{\text{Lu-O1}} - l_{\text{Lu-O2}}) / l_{\text{Lu-O}}$, где $l_{\text{Lu-O1}}$, $l_{\text{Lu-O2}}$ — длина связи Lu—O1, Lu—O2 соответственно, а $l_{\text{Lu-O}}$ — средняя длина связи Lu—O. Зависимость параметра S от концентрации Lu_2O_3 представлена на рис. 5, из чего следует, что степень искажения кислородного додекаэдра вокруг Lu^{3+} увеличивается с ростом количества оксида в LuAG : Ce.

Известно, что ион Ce^{3+} имеет простейшие электронные конфигурации $4f^1$ в качестве основной и $4f^0 5d^1$ в качестве возбужденной. Под действием спин-орбитального взаимодействия основной терм 2F расщепляется на мультиплеты $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ с расстоянием между ними для свободного иона около 2250 cm^{-1} [28–29]. Поэтому наблюдаемый дублет в спектрах люминесценции (см. рис. 2, а) можно связать с переходами ионов Ce^{3+} из нижнего состояния смешанной $4f^0 5d^1$ оболочки на оба мультиплета терма 2F . Снижение относительной интенсивности длинноволновой компоненты этого дублета при введении Lu_2O_3 свидетельствует, что в случае исходного образца превалируют излучательные

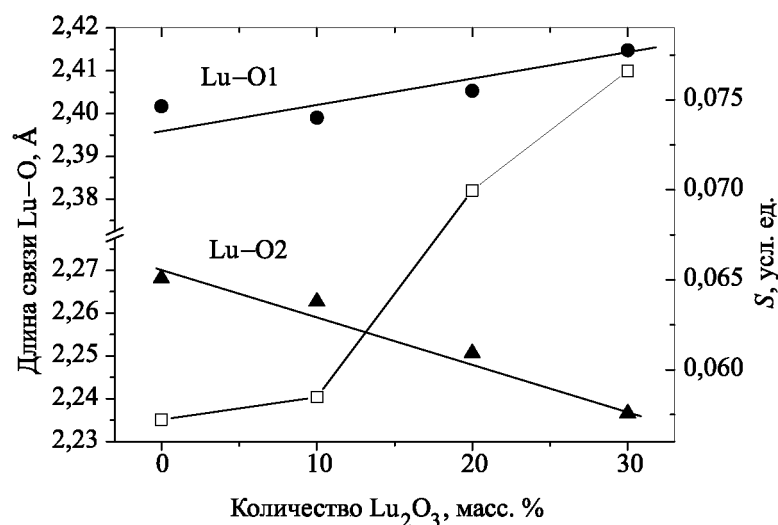


Рис. 5. Зависимость длины связей Lu—O (темные символы) и параметра структурного искажения кислородного додекаэдра S (светлые символы) для образцов исходного LuAG : Ce и LuAG : Ce + Lu_2O_3 от концентрации Lu_2O_3

переходы в состояние ${}^2F_{7/2}$, а для оксидсодержащего — в состояние ${}^2F_{5/2}$. Данный факт указывает на изменения в локальном окружении иона активатора в присутствии оксида лютетия.

Наличие таких изменений подтверждается и различием в положении минимумов на вторых производных спектров люминесценции (см. рис. 2, б). Как известно, положения этих минимумов соответствуют максимумам индивидуальных спектральных полос. Поэтому анализ рис. 2, б позволяет заключить, что состояние ${}^2F_{5/2}$ ионов Ce^{3+} в образце LuAG : Ce расщепляется на две слабозапрещенные штарковские компоненты с $\lambda_{\max} \approx 492$ и 508 нм, а состояние ${}^2F_{7/2}$ — на три с $\lambda_{\max} \approx 555$, 568 и 580 нм. Для образца LuAG : Ce + 10 % Lu_2O_3 имеет место заметное уменьшение энергетического интервала между мультиплетами ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ и наиболее сильное изменение положения индивидуальных полос, соответствующих люминесцентному переходу в состояние ${}^2F_{7/2}$. По мере увеличения концентрации Lu_2O_3 значения λ_{\max} индивидуальных полос приближаются к таковым для образца LuAG : Ce. Представленные результаты свидетельствуют о вхождении оксида лютетия в структуру оптических центров Ce^{3+} . Это подтверждается и установленным анизотропным характером изменения кислородного додекаэдра вокруг Lu^{3+} , что должно приводить к искажениям кристаллографического окружения оптически активного иона Ce^{3+} в исследуемых образцах и, соответственно, к наблюдаемому изменению их спектрально-люминесцентных свойств.

Ранее нами методом нейтронной дифракции были исследованы особенности кристаллической структуры алюмоиттриевого граната (YAG : Ce), активированного ионами Ce^{3+} и дополнительно содержащего оксид лютеция (YAG : Ce + Lu_2O_3), полученного коллоидно-химическим методом, и изучено их влияние на спектрально-люминесцентные свойства в зависимости от условий синтеза [13]. Было показано, что добавление к высокодисперсному YAG : Ce наночастиц Lu_2O_3 значительно увеличивает интегральную интенсивность люминесценции системы и сдвиг ее максимума в длинноволновую область. Было сделано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен взаимодействием YAG : Ce и Lu_2O_3 на поверхности раздела фаз с образованием $(\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и/или $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а также с формированием ассоциатов дефектов, по-видимому, состава $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Al}}]/[\text{V}_\text{O}]$.

В системе LuAG : Ce + Lu_2O_3 в отличие от системы YAG : Ce + Lu_2O_3 с учетом данных РФА и нейтронной дифракции отсутствует химическое взаимодействие между компонентами композита с образованием новых соединений в процессе термообработки. Отсутствие такого взаимодействия, возможно, связано с тем, что в соответствии с диаграммой состояния системы Lu_2O_3 – Al_2O_3 [30] для образования помимо граната фазы состава $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ необходимо, чтобы массовая доля дополнительно вводимого Lu_2O_3 превышала 30 % в композите.

Наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции LuAG : Ce при добавлении Lu_2O_3 в указанных количествах можно предположительно объяснить следующим образом. В используемом режиме термообработки образцов (1300 °С) начинают протекать процессы диффузии ионов церия из LuAG : Ce в Lu_2O_3 как по вакансиям, так и по междоузлиям, что приводит к уменьшению их количества в LuAG : Ce и, как следствие, снижению интенсивности люминесценции, поскольку ионы Ce^{3+} в Lu_2O_3 не люминесцируют [31]. В случае образцов с 20 % и 30 % Lu_2O_3 диффузия ионов Ce^{3+} из LuAG : Ce в Lu_2O_3 становится более затрудненной, чем в случае образца с 10 % Lu_2O_3 , так как начинается формирование кристаллической фазы Lu_2O_3 . Это приводит к перераспределению ионов церия между фазами LuAG : Ce и Lu_2O_3 в сторону их большего содержания в LuAG : Ce, в результате чего и наблюдается некоторое, хотя и незначительное, увеличение интенсивности люминесценции в этих образцах.

При введении Lu_2O_3 в YAG : Ce также имеет место перераспределение ионов Ce^{3+} в системе, однако оно происходит не между фазой YAG и Lu_2O_3 , а между фазой YAG и образующимися дополнительными фазами $(\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и/или $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в которых ион Ce^{3+} хорошо люминесцирует, при этом вследствие изменения состава матрицы наблюдается смещение максимума люминесценции Ce^{3+} в длинноволновую область.

Основываясь на результатах данной работы и предыдущих работ по исследованию нанокompозитной системы YAG : Ce + Lu_2O_3 [13, 32–34], можно

предположить, что хотя в процессе термообработки $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ и не фиксируется образования новых фаз, однако при добавлении Lu_2O_3 происходит формирование устойчивой дефектной структуры в кислородной подрешетке граната, что, по-видимому, и обуславливает наблюдаемое изменение относительной интенсивности максимумов дублета в спектре $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ (см. рис. 2). С учетом литературных данных [32–34] наиболее вероятными дефектами являются кислородные вакансии и антиструктурные дефекты $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Al}}]$ (катионы Lu^{3+} в позициях катионов Al^{3+}), а также их ассоциаты. Считается, что появление антиструктурных дефектов типа $[\text{R}^{3+}_{\text{Al}}]$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$, всегда сопровождается формированием кислородных дефектов в ближайшем кристаллическом окружении R^{3+} . В работе [13] для композитной системы $\text{YAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ обнаружено формирование дефектов преимущественно в кислородных октаэдрах $\text{Al}-\text{O}$. Согласно нашим результатам в системе $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ также наблюдается заметное увеличение длины связи $\text{Al}-\text{O}$ в кислородном октаэдре. Так, если максимальное изменение длины связи $\text{Al}-\text{O}$ для $\text{YAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ не превышает $\sim 0,04 \text{ \AA}$ [13], то наши данные по образцам $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ указывают на значительно большее (до $\sim 0,07 \text{ \AA}$) увеличение длины связи $\text{Al}-\text{O}$ кислородного октаэдра (см. рис. 4). Это может указывать на значительный рост количества антиструктурных дефектов $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Al}}]$ в системе $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ по сравнению с системой $\text{YAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$, приводящих к потерям при электрон-фононном взаимодействии и росту вероятности безызлучательных переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием коллоидно-химических методов синтеза получены ультрадисперсные порошки композита $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ с размерами частиц в пределах 120–180 нм, и методами оптической спектроскопии и нейтронной дифракции исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и структурные особенности в зависимости от количества оксида. На основании представленных данных можно заключить, что спектрально-люминесцентные свойства исследуемой сложнооксидной композитной системы «гранат + оксид» в значительной степени определяются изменением таких структурных параметров, как изменение параметров решетки, длины связей $\text{Al}-\text{O}$ для кислородного октаэдра, $\text{Lu}-\text{O}$ в додекаэдрическом искаженном кислородном окружении. Такие изменения обусловлены особенностями синтеза этих систем и указывают на значительный рост количества дефектов, наиболее вероятными из которых являются кислородные вакансии и антиструктурные дефекты $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Al}}]$. Изменения структурных параметров в композите $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ приводят к искажению кристаллографического окружения оптически активного иона Ce^{3+} и, соответственно, влияют на интенсивность его люминесценции и являются причиной перераспределения интенсивности люминесценции между каналами релаксации в состояния ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. Для нанокompозитных

систем «гранат + оксид» их спектрально-люминесцентные свойства зависят также от диффузии ионов РЗЭ из матрицы хозяина в оксид и от взаимодействия оксида с матрицей с образованием новых соединений, в которых ион-активатор может находиться в оптически активном и/или неактивном состоянии [13].

Представленные результаты получены впервые и показывают, что использование коллоидно-химических методов синтеза позволяет существенно влиять на люминесцентные свойства сложнооксидных композитных систем, активированных ионами РЗЭ, путем изменения их структурных характеристик, определяемых условиями этого синтеза.

Работа выполнена при поддержке Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований в рамках проекта Х12Д-005.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Zhou B.-Z., Zhou G.-H., An L.-Q. [et al.] // *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, № 6. P. 2521–2524.
2. Lauria A., Chiodini N., Mihokova E. [et al.] // *Optical Materials*. 2010. Vol. 32, № 10. P. 1356–1359.
3. Van Loef E. V., Higgins W. H., Glodo J. [et al.] // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2007. Vol 54, № 3. P. 741–743.
4. Chai B. H. T. // *Optics & photonics news*. 1999. Vol. 10, № 1. P. 31–38.
5. Weber M. J. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2004. Vol. 527, № 1–2. P. 9–14
6. Kindem J., Conwell R., Cherepy N. J. [et al.] // *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC) 2011 IEEE*. 23–29 Oct. 2011. P. 1621–1623.
7. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. // *Defects and Diffusion in Ceramics – Annual Retrospective VII*. Switzerland : Trans. Tech. Publications Ltd, 2005. P. 143–158.
8. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Коржик М. В. / Люминофор для световых источников: патент РБ №12457, 2008.
9. Фролова Е. В., Шевченко Г. П., Ступак А. П. // *Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 7*. Минск, 2011. С. 119–126.
10. Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Прудников А. В. [и др.] // *Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 5*. Минск, 2009. С. 138–146.
11. Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Коржик М. В. // *Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 6*. Минск, 2010. С. 140–146.
12. Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Коржик М. В., Рахманов С. К. // *Доклады НАН Беларуси*. 2012. Т. 56, № 6. С. 56–61.
13. Кичанов С. Е., Фролова Е. В., Шевченко Г. П. [и др.] // *ФТТ*. 2013. Т. 55, № 4. С. 745–751.
14. Антанович А. В., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П. // *Вестн. БГУ. Сер.2*. 2012. № 3. С. 26–30.
15. Tretyak E. V., Shevchenko G. P., Kichanov S. E. // *Physics, chemistry and application of nanostructures: proc. of Int. conf. Nanomeeting –2013, Minsk, 28–31 may 2013 / ed. V. E. Borisenko [et al.]*. Minsk, 2013. P. 430–433.

16. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Фролова Е. В., Третьяк Е. В. Патент Респ. Беларусь №16315, 2012.
17. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Шишко Г. В. Патент Респ. Беларусь №16458, 2012.
18. Кривонос Ю. И., Бучик Т. Ю., Шевченко Г. П. [и др.] // Сб. науч. тр.: Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. Минск, 2013. С. 278–283.
19. Bokshyts Yu. V. // Physics, chemistry and application of nanostructures: proc. of Int. conf. Nanomeeting –2013, Minsk, 28–31 may 2013 / ed. V. E. Borisenko [et al.]. Minsk, 2013. P. 128–130.
20. Tretyak E. V., Antanovich A. V. // Physics, chemistry and application of nanostructures: proc. of Int. conf. Nanomeeting –2013, Minsk, 28–31 may 2013 / ed. V. E. Borisenko [et al.]. Minsk, 2013. P. 297–300.
21. Aksenov V. L., Balagurov A. M., Glazkov V. P. [et al.] // Physica B. 1999. Vol. 265. P. 258–262.
22. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. // J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 447.
23. Geller S. // Z. Kristallographie. 1967. Bd. 125. S. 1–47.
24. Williamson G. K., Hall W. H. // Acta Metall. 1953. Vol. 1. P. 22–31.
25. Ungar T., Gubicza J., Ribarik G., Borbely A. // J. Appl. Cryst. 2001. Vol. 34. P. 298.
26. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I., Hlushonak H. K. // Optical Materials. 2006. Vol. 28. P. 660–664.
27. Liu X.-J., Li H.-L., Xie R.-J. [et al.] // J. Luminescence. 2007. Vol. 124. P. 75–80.
28. Laguta V. V., Slipenyuk A. M., Glinchuk M. D. [et al.] // Radiat. Meas. 2007. Vol. 42. P. 835–838.
29. Nikl M., Mares J. A., Solovieva N. [et al.] // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 033515.
30. Petrosyan A. G., Popova V. F., Gusarov V. V. [et al.] // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 293. P. 74–77.
31. Yen W. M. // J. Luminescence. 1999. Vol. 83–84. P. 399.
32. Zorenko Yu., Gorbenko V., Voloshinovskii A. // Phys. Stat. Sol. A. 2005. Vol. 202, № 6. P. 1113–1119.
33. Zorenko Yu., Mares J. A., Prusa P. // Radiation Measurements. 2010. Vol. 45. P. 389–391.
34. Nikl M., Yoshikawa A., Vedda A., Fukuda T. // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 292, № 2. P. 416–421.

Поступила в редакцию 10.12.2013.