

# ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ $\text{Pr}^{3+}$ В НАНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ И $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

*Н. В. Знаменский<sup>а</sup>, П. О. Максимчук<sup>б</sup>, Ю. В. Малюкин<sup>б</sup>,  
А. А. Масалов<sup>б</sup>, В. В. Семинько<sup>б</sup>, А. Ю. Шашков<sup>а\*</sup>*

<sup>а</sup> НИЦ «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

<sup>б</sup> Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины  
61001, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 26 июля 2012 г.

При помощи спектроскопических методов, как в стационарном во времени режиме, так и в режиме с временным разрешением, установлено наличие неоднородного распределения примесных ионов в нанокристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ . Показано, что данная неоднородность обусловлена температурно-зависимой сегрегацией ионов  $\text{Pr}^{3+}$  вблизи поверхности нанокристалла. Варьирование в широком диапазоне концентрации активатора и параметров температурной обработки позволило непосредственно отследить процесс перемещения ионов активатора из объема нанокристалла в приповерхностный слой и оценить основные параметры данного эффекта (величину и время перераспределения примеси в нанокристалле, коэффициент диффузии).

DOI: 10.7868/S004445101304006X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование активированных примесными ионами диэлектрических нанокристаллов в последнее время привлекает достаточно много внимания по причине целого ряда специфических свойств, обуславливающих отличия их люминесцентных характеристик от люминесцентных характеристик объемных кристаллов [1–5]. В частности, в последнее время было показано [2–4], что на люминесцентную динамику возбуждений в малой частице могут оказывать влияние такие факторы, как модификация фоновой спектра нанокристалла [2, 3] и влияние взаимодействия примесного иона с окружающей нанокристалл средой [4].

Еще одним существенным фактором, который может оказать влияние на люминесцентные процессы, является наличие в кристалле неоднородного поля упругих напряжений, обусловленного его поверхностью. Такие напряжения могут приводить к перераспределению примесных ионов в кристалле (се-

грегации ионов). Явление сегрегации атомных компонент вблизи различных дефектов кристаллической решетки, таких как границы зерен [6], дислокации [7] и дефекты упаковки [8], было подробно исследовано в 60-х годах. Впоследствии при помощи методов оже-спектроскопии (AES) было также изучено явление сегрегации примеси вблизи поверхности объемных кристаллов [9–11]. При этом для объемных кристаллов такая сегрегация является локальным эффектом, который не может оказать влияния на интегральные характеристики образца (а именно, люминесцентные). Иная ситуация имеет место для нанокристаллов, в которых доля сегрегированных примесных ионов становится сравнимой с их общим количеством. Влияние сегрегации примесных ионов на люминесцентные характеристики было установлено для нанокерамик  $\text{YAG}:\text{Nd}$  и  $\text{YAG}:\text{Ce}$  [12, 13], нанокомпозитов  $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [14] и наночастиц  $\text{YAG}:\text{Yb}$  [15].

В этой работе ион  $\text{Pr}^{3+}$  использовался в качестве зонда, позволяя отследить изменения локальной концентрации примеси спектроскопическими методами. Механизм концентрационного тушения  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ -люминесценции примесного иона  $\text{Pr}^{3+}$

\*E-mail: anshash09@rambler.ru

был достаточно подробно изучен ранее [16–18]. В данной работе исследованы спектры и кривые затухания  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценции  $Pr^{3+}$ , полученные при варьировании времени (или температуры) отжига, определены основные характеристики (такие как величина и время перераспределения примеси в нанокристалле и коэффициент диффузии) процесса сегрегации примесных ионов в объеме нанокристалла.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллы  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 0.5, 1, 2$  ат. %) были получены золь-гель-методом [19], нанокристаллы  $YPO_4:Pr^{3+}$  ( $c = 0.3, 3$  ат. %) — методом коллоидного соосаждения [20]. Средний размер нанокристаллов контролировался при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и находился в диапазоне 20–70 нм (рис. 1а — нанокристаллы  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , 1б —  $YPO_4:Pr^{3+}$ ).

Спектры люминесценции и кривые затухания регистрировались в конфокальной геометрии [21].  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценция  $Pr^{3+}$  возбуждалась излучением аргонового лазера ( $\lambda = 488$  нм). Спектры возбуждения были получены при помощи перестраиваемого лазера на красителях (Родамин 6G), накачка осуществлялась второй гармоникой лазера  $YAG:Nd$ . Кривые затухания люминесценции регистрировались при помощи метода TCSPC [22] при накачке аргоновым лазером с акустооптическим модулятором ( $\lambda = 488$  нм).

### 2.1. Образование пар ионов $Pr^{3+}$ при сегрегации в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$

Кристаллы оксиортосиликатов характеризуются наличием двух неэквивалентных катионных узлов, обладающих различным кислородным окружением. В работе [23] было показано, что наличие двух неэквивалентных узлов, доступных для редкоземельных ионов, приводит к возникновению в кристалле  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  двух оптических центров  $Pr^{3+}(I)$  и  $Pr^{3+}(II)$ , которые можно возбуждать селективно (рис. 2). В дальнейшем было установлено, что положение энергетических уровней в нанокристалле  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  совпадает с положением уровней объемного кристалла при уменьшении размеров вплоть до 5 нм [24].

Исследования концентрационного тушения люминесценции в кристаллах и нанокристаллах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  показали, что основным механизмом

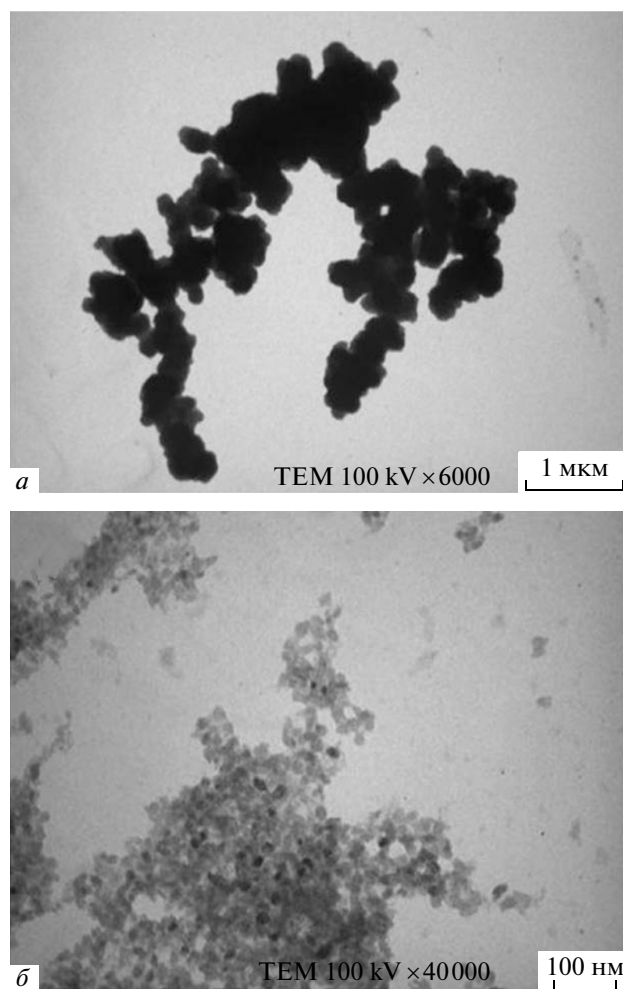
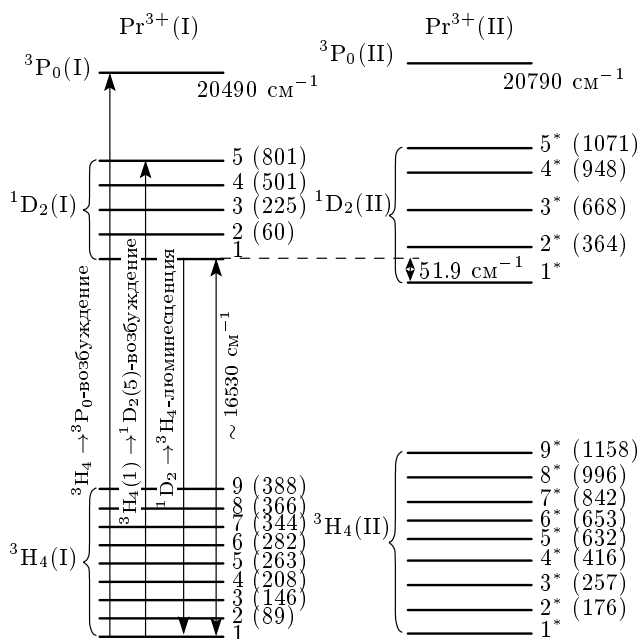


Рис. 1. Фотографии синтезированных нанокристаллов, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии: а —  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , б —  $YPO_4:Pr^{3+}$

тушения  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценции (рис. 2) является кооперативная кросс-релаксация [16]. При этом для нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  был обнаружен существенно более низкий порог концентрационного тушения  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценции по сравнению с объемными аналогами [5]. Помимо этого, даже при малых концентрациях активатора (от 0.5 ат. %) кривые затухания  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  демонстрировали наличие ярко выраженной упорядоченной фазы тушения. Данная фаза тушения возникает вследствие взаимодействия между примесными центрами, находящимися на ближайшем допустимом данной решеткой расстоянии [25]. Поскольку концентрации активатора в исследуемых нанокристаллах суще-



**Рис. 2.** Упрощенная схема уровней энергии иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  (показаны  $^1\text{D}_2$ -,  $^3\text{H}_4$ -,  $^3\text{P}_0$ -уровни).  $\text{Pr}^{3+}(\text{I})$  — первый оптический центр,  $\text{Pr}^{3+}(\text{II})$  — второй оптический центр. Штарковские компоненты обозначены цифрами, их относительные энергии приведены в скобках (согласно [23]). Энергетические уровни, расположенные между  $^1\text{D}_2$ -,  $^3\text{H}_4$ -уровнями, не показаны

ственно меньше необходимой для возникновения упорядоченной фазы, в работе [26] мы высказали предположение о неравномерном распределении ионов  $\text{Pr}^{3+}$  по объему нанокристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  и формировании областей нанокристалла с локальными концентрациями примесных ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , значительно превышающими среднюю концентрацию по объему нанокристалла.

Формирование аномально большого количества пар ионов  $\text{Pr}^{3+}$  даже при малых концентрациях активатора в нанокристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  подтверждается появлением в спектрах возбуждения данных нанокристаллов дополнительных полос, отсутствующих в спектрах объемных кристаллов. На рис. 3 приведены спектры возбуждения  $^1\text{D}_2$ -люминесценции нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  при различных концентрациях активатора. Для сравнения ниже приведен спектр возбуждения объемного кристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  при концентрации активатора 2 ат. %.

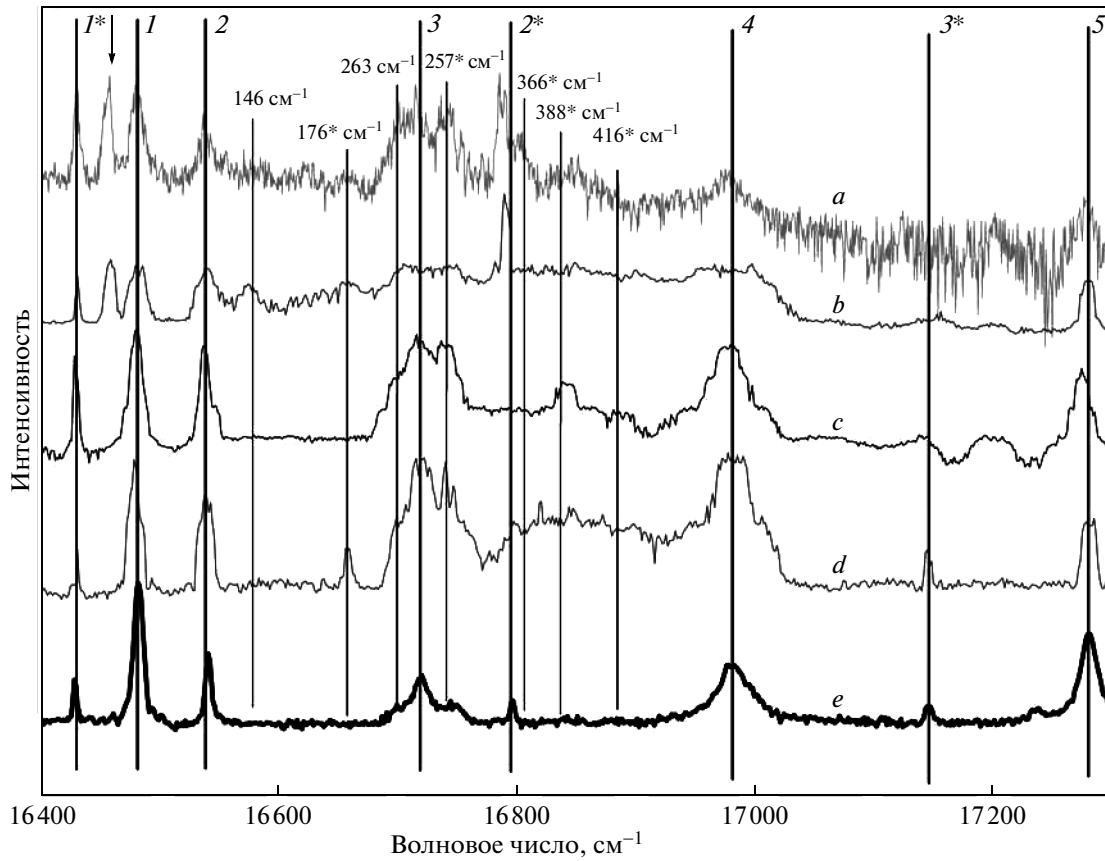
Помимо хорошо идентифицируемых полос, связанных с переходами первого и второго оптического

центра ( $\text{Pr}^{3+}(\text{I})$  и  $\text{Pr}^{3+}(\text{II})$ ) с их основного электронного уровня ( $^3\text{H}_4$ ) на различные штарковские компоненты уровня  $^1\text{D}_2$  (рис. 3), в спектре возбуждения нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  присутствуют полосы, которые можно однозначно приписать кооперативному поглощению первого и второго оптических центров. При таком поглощении один из оптических центров (например,  $\text{Pr}^{3+}(\text{I})$ ) переходит с нижней штарковской компоненты  $^3\text{H}_4$ -уровня на одну из штарковских компонент уровня  $^1\text{D}_2$ , а второй (например,  $\text{Pr}^{3+}(\text{II})$ ) — с нижней штарковской компоненты  $^3\text{H}_4$ -уровня на одну из более высоких компонент того же уровня ( $^3\text{H}_4$ ). При этом энергетические интервалы между спектральными линиями, обусловленными кооперативным поглощением первого и второго оптических центров и соответствующим  $^3\text{H}_4(1) \rightarrow ^1\text{D}_2(1)$ -переходом первого центра, должны совпадать по величине с расщеплением  $^3\text{H}_4$ -уровня второго центра (и наоборот). Как видно на рис. 3, положение дополнительных спектральных линий позволяет однозначно соотнести их с соответствующими значениями расщеплений  $^3\text{H}_4$ -уровня для обоих оптических центров. Интенсивная дополнительная линия, расположенная между резонансными переходами  $^3\text{H}_4(1) \rightarrow ^1\text{D}_2(1)$  и  $^3\text{H}_4(1^*) \rightarrow ^1\text{D}_2(1^*)$  первого и второго оптических центров, наблюдается только для более высоких концентраций примеси (2 и 4 ат. %) и может быть приписана более крупным агрегатам  $\text{Pr}^{3+}$ .

Возникновение в нанокристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  дополнительных спектральных линий, обусловленных кооперативным поглощением (и отсутствующих в спектрах объемных кристаллов при аналогичных концентрациях) при малых концентрациях, указывает на неоднородность распределения примесных ионов по объему нанокристалла и формирование локальных областей с повышенной концентрацией.

### 2.2. Оценка величины перераспределения ионов активатора в нанокристалле $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$

Явление равновесной сегрегации атомного компонента с большим радиусом на границах зерен и на поверхности объемных кристаллов достаточно хорошо исследовано как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения [6, 9–11]. Однако в объемных кристаллах область, в которой происходит перераспределение примеси, составляет незначительную часть от общего объема кристалла и существование такой области практически не влияет на его люми-



**Рис. 3.** Спектры возбуждения  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ -люминесценции в нанокристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  с различной концентрацией примесного иона ( $a - 4$  ат.%,  $b - 2$  ат.%,  $c - 1$  ат.%,  $d - 0.1$  ат.%) и спектр поглощения объемного кристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  ( $e = 2$  ат.%) ( $e$ ). Спектральные линии 1–5 соответствуют  ${}^3\text{H}_4(1) \rightarrow {}^1\text{D}_2(1)$ -, ...,  ${}^3\text{H}_4(1) \rightarrow {}^1\text{D}_2(5)$ -переходам оптических центров  $\text{Pr}^{3+}$  первого типа, линии 1\*–3\* соответствуют  ${}^3\text{H}_4(1^*) \rightarrow {}^1\text{D}_2(1^*)$ -, ...,  ${}^3\text{H}_4(1^*) \rightarrow {}^1\text{D}_2(3^*)$ -переходам оптических центров  $\text{Pr}^{3+}$  второго типа. Дополнительные полосы, возникающие вследствие кооперативного поглощения, обозначены величинами энергий соответствующих штарковых компонент уровня  ${}^3\text{H}_4$  (см. рис. 2). Линия, приписываемая более крупным агрегатам  $\text{Pr}^{3+}$ , обозначена стрелкой;  $T = 77$  К

несцентные характеристики. В отличие от этого, для наноразмерных кристаллов [12–15, 27] (для которых количество сегрегировавших примесных ионов сравнимо по величине с полным их количеством) можно ожидать заметное влияние на его люминесцентные свойства.

Подобная ситуация должна реализоваться, в частности, для нанокристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ , в котором несовпадение по величине ионных радиусов примесного и регулярного ионов ( $R_{\text{Y}^{3+}} = 0.9 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Pr}^{3+}} = 0.99 \text{ \AA}$ ) должно приводить к приповерхностной сегрегации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и последующему формированию вблизи поверхности нанокристалла слоя с повышенной концентрацией примесных ионов.

Упругую энергию примесного иона, введенного в решетку нанокристалла, можно представить в виде интеграла

$$E_{el} = \frac{1}{2K} \int_{r_1}^R 4\pi\sigma^2(r) dr \approx \frac{2K(\Delta\Omega)^2}{3\pi r_1^3}, \quad (1)$$

где  $\sigma(r)$  — упругое напряжение, создаваемое примесным центром,  $K$  — модуль всестороннего сжатия,  $r_1$  — радиус примесного иона,  $R$  — размер нанокристалла,  $\Delta\Omega = 4\pi(r_1^3 - r_2^3)/3$  — разность объемов примесного и регулярного ионов [28].

Для нанокристалла  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  имеем  $r_1 = 99$  пм,  $r_2 = 90$  пм,  $K = 108$  ГПа (значение модуля всестороннего сжатия для  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  взято из работы [29]); согласно формуле (1)  $E_{el} \approx 0.2$  эВ, что превышает тепловую энергию  $kT \approx 0.1$  эВ для температур, при которых проводилась высокотемпературная обработка нанокристаллов ( $1100^\circ\text{C}$ ).

Для количественной оценки величины перераспределения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в объеме нанокристалла

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  нами был использован так называемый коэффициент обогащения:  $\chi = c_s(1 - c_b)/c_b(1 - c_s)$ , где  $c_b$  — объемная концентрация примесных ионов,  $c_s$  — концентрация примесных ионов вблизи поверхности. В условиях равновесия коэффициент обогащения может быть представлен в виде

$$\chi = e^{-E_{el}/kT}. \quad (2)$$

Для нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  с концентрацией примеси  $c_b = 2$  ат. % подстановка полученного ранее значения упругой энергии в формулу (2) дает величину равновесной концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  вблизи поверхности нанокристалла  $c_s \approx 8.5$  ат. %, т. е. в четыре раза больше, чем в объеме.

### 2.3. Влияние температурной обработки и концентрации активатора на сегрегацию ионов $\text{Pr}^{3+}$ в различных нанокристаллических матрицах

Процесс сегрегации примесных ионов является диффузионно-контролируемым, поэтому существенно зависит от температуры [30]. Помимо этого существование отличного от нуля предела растворимости для  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллической матрице  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  должно привести к наличию определенной пороговой концентрации, ниже которой эффект сегрегации не реализуется [31, 32].

Исследование зависимости концентрационного тушения  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  от температуры (или времени температурной обработки) и концентрации активатора проводилось для нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .

#### 1. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$

Поскольку, как уже указывалось выше, увеличение концентрации активатора в кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  приводит к заметному тушению  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ -полосы люминесценции, но практически не оказывает влияния на интенсивность  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ -перехода, отношение между интенсивностями данных полос люминесценции можно рассматривать как меру локальной концентрации активатора в нанокристалле.

В эксперименте варьировалась как концентрация активатора в нанокристаллах (от 0.2 до 4 ат. %), так и время температурной обработки. Все образцы нагревались до температуры  $1100^\circ\text{C}$  и выдерживались при этой температуре от 0 до 4 ч. Полученные в результате спектры люминесценции можно условно разделить на две группы: с концентрацией активатора меньше примерно 0.5 ат. % (рис. 4а,  $c = 0.2$  ат. %) и с концентрацией активатора больше

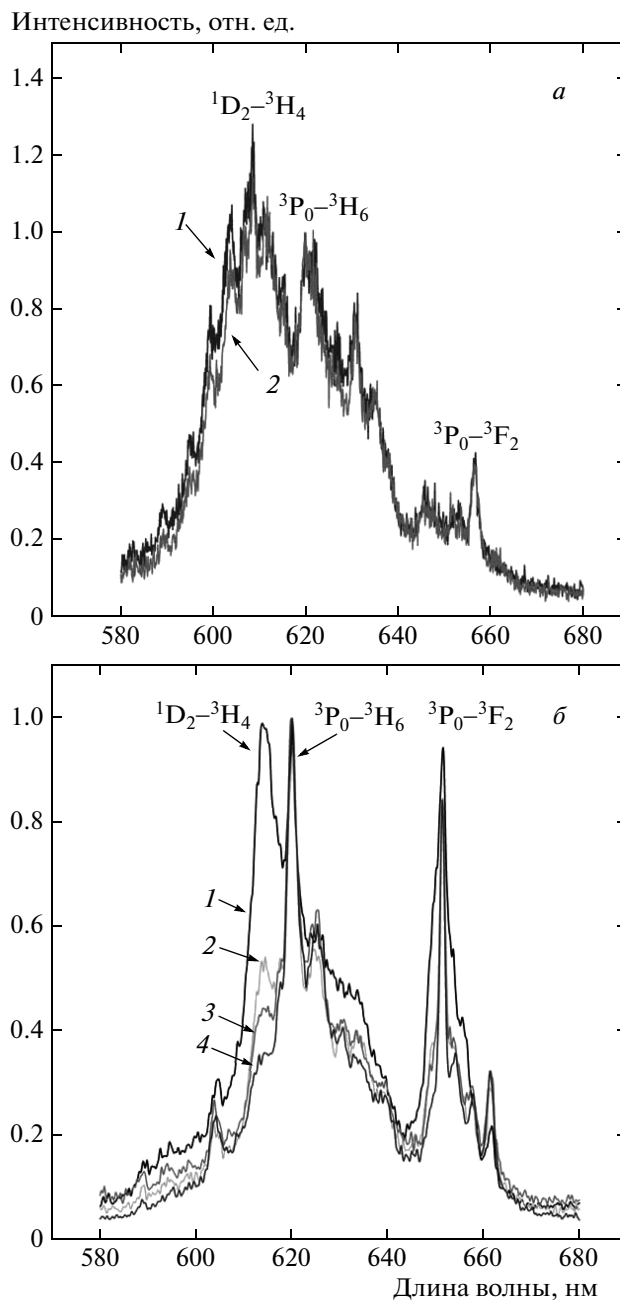


Рис. 4. а) Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  ( $c = 0.2$  ат. %) при следующем времени температурной обработки ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ): 1 — 0 ч, 2 — 4 ч. б) Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %) при времени температурной обработки ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ): 1 — 0 ч, 2 — 15 мин, 3 — 30 мин, 4 — 4 ч

примерно 0.5 ат. % (рис. 4б,  $c = 2$  ат. %). При концентрации активатора меньше примерно 0.5 ат. % отношение интенсивностей полос люминесценции  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  не изменяется под действием температуры, что свидетельствует об отсутствии процесса температурно-зависимого перераспределения примеси по объему нанокристалла. В свою очередь, при концентрации активатора больше 0.5 ат. %  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -полоса люминесценции при увеличении времени температурной обработки от 0 до 4 ч испытывает заметное тушение по отношению к  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ -полосе. При этом наиболее существенное снижение интенсивности имело место при возрастании времени отжига от 0 до 30 мин, тогда как при дальнейшей температурной обработке интенсивность  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -полосы люминесценции практически не изменялась.

Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %) демонстрируют отклонение от моноэкспоненциального закона, возрастающее при увеличении времени отжига от 0 до 30 мин (рис. 5а). Подобное отклонение можно однозначно связать с сокращением средних расстояний между ионами активатора. Увеличение времени отжига от 30 мин до 4 ч не приводит к дальнейшему отклонению кривых затухания, что можно объяснить фактом полного перераспределения ионов активатора в кристалле за время примерно 30 мин, что хорошо коррелирует со значением времени перераспределения активатора, полученным из спектров люминесценции (рис. 4б). Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  для концентраций активатора меньше 0.5 ат. % до и после температурной обработки полностью совпадали.

В случае диполь-дипольного переноса энергии по ферстеровскому механизму кривые затухания должны аппроксимироваться выражением

$$I(t) = I_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma t^{0.5}\right),$$

где  $\tau_0$  — константа радиационного распада,  $\gamma = (4/3)\pi^{1.5}x_A C_{DA}^{0.5}$ ,  $x_A$  — концентрация акцепторов энергии,  $C_{DA}$  — микропараметр переноса [25, 33]. Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %) в координатах  $\{P(t), t^{0.5}\}$  приведены на рис. 5б. Для сравнения рядом приведена кривая затухания для объемного кристалла  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %), построенная в тех же координатах  $\{P(t), t^{0.5}\}$  [16]. Из рис. 5б следует, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются данным законом, причем скорость ту-

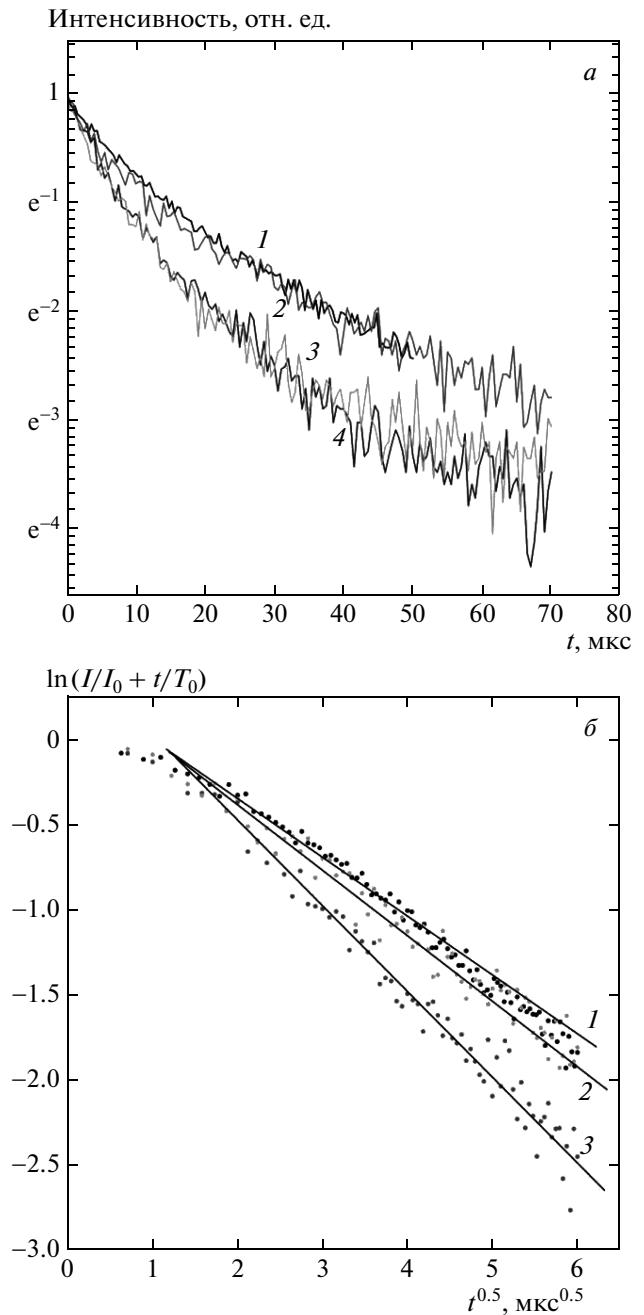


Рис. 5. а) Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции: 1 — в кристалле  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %); 2–4 — в нанокристалле  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  ( $c = 2$  ат. %) при следующем времени температурной обработки ( $T = 1100^\circ C$ ): 2 — 0 ч, 3 — 30 мин, 4 — 4 ч. б) Кривые 1–3 в логарифмическом масштабе

шения  $\gamma$  возрастает от  $425 \text{ с}^{-1/2}$  при 0 ч отжига до  $600 \text{ с}^{-1/2}$  при 4 ч отжига. Поскольку в объемном кристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  при концентрации активатора 2 ат. % значение скорости тушения  $\gamma$  составляет  $375 \text{ с}^{-1/2}$ , можно сделать вывод о том, что возрастание времени отжига от 0 до 4 ч приводит к возрастанию концентрации активатора в приповерхностном слое нанокристалла от 2.5 до 4 ат. %. На самом деле, концентрация активатора в приповерхностном слое нанокристалла несколько выше, так как в данном расчете не учитывается вклад возбуждений, потушенных на упорядоченной фазе тушения [5, 25]. С учетом сказанного выше концентрации активатора в приповерхностном слое, рассчитанные теоретически и найденные экспериментально, достаточно хорошо согласуются. То, что теоретически предсказанная концентрация несколько выше экспериментально обнаруженной величины, обусловлено также значительной упрощенностью модели [6] по сравнению с реальной картиной, что отмечается, в частности, в работе [9].

Используя найденные экспериментально время перераспределения примеси (примерно 30 мин) и изменение концентрации активатора в приповерхностном слое нанокристалла в процессе отжига (от 2.5 до 4 ат. %), можно оценить величину коэффициента диффузии  $D$  примесных ионов в данном нанокристалле. Рассчитанный таким образом коэффициент диффузии составляет  $D \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ .

## 2. $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Процессы концентрационного тушения  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ -полосы люминесценции в объемных кристаллах  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  достаточно подробно исследованы [17]. Поскольку данный механизм концентрационного тушения люминесценции в целом аналогичен механизму тушения люминесценции в объемных кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  [16], можно ожидать, что влияние приповерхностной сегрегации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  на тушение  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ -люминесценции должно носить тот же характер.

Структура полученных нанокристаллов  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  зависит от температуры отжига — при температурах ниже  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  формируется моноклинная структура, которая при более высоких температурах переходит в тетрагональную [34].

Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ , полученные при температурах отжига меньше  $400^\circ\text{C}$  (рис. 6), можно, как и в случае нанокристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ , разбить на две группы в зависимости от концентрации активатора. При концентрации активатора меньше 0.5 ат. % сниже-

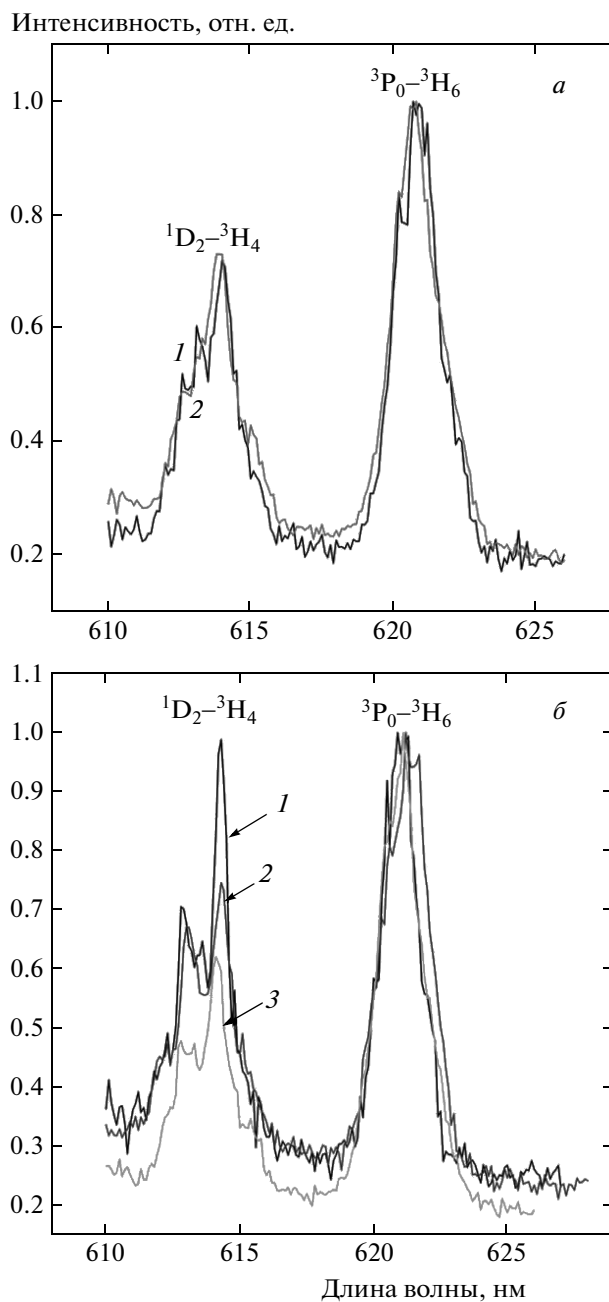


Рис. 6. Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ : а)  $c = 0.3$  ат. %: 1 — без температурной обработки, 2 — после температурной обработки при  $T = 250^\circ\text{C}$ , б)  $c = 3$  ат. %: 1 — без температурной обработки, 2 — после температурной обработки при  $T = 100^\circ\text{C}$ , 3 — после температурной обработки при  $T = 300^\circ\text{C}$

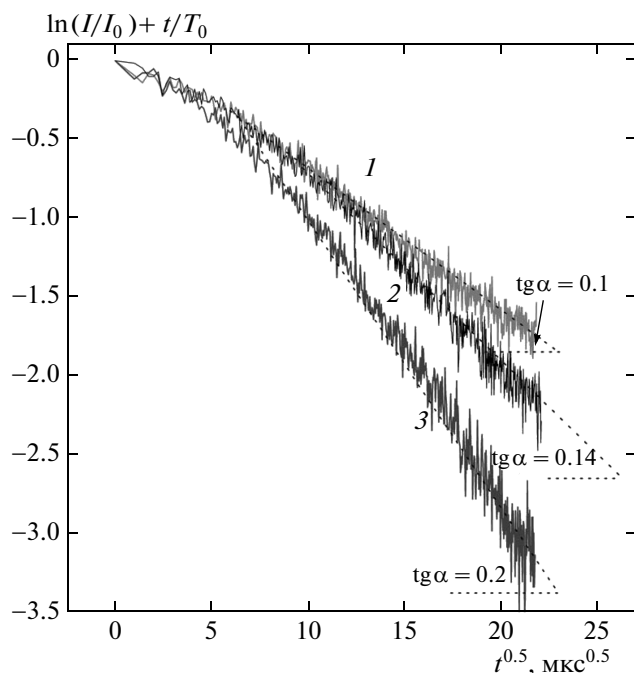


Рис. 7. Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $YPO_4:Pr^{3+}$  ( $c = 3$  ат. %): 1 — после температурной обработки при  $T = 450$  °C, 2 — при  $T = 500$  °C, 3 — при  $T = 700$  °C

ние интенсивности  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции по сравнению с интенсивностью  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ -перехода при увеличении температуры отжига не наблюдалось (рис. 6а,  $c = 0.3$  ат. %). В то же время при более высоких концентрациях (рис. 6б,  $c = 3$  ат. %) возрастание температуры отжига от комнатной до  $T = 250$  °C приводит к заметному снижению интенсивности  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции.

Наличие перераспределения примеси по объему нанокристалла можно установить, исследуя кривые затухания люминесценции. Кривые затухания  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -люминесценции нанокристаллов  $YPO_4:Pr^{3+}$  (3 ат. %), как и в случае кривых для нанокристаллов  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , заметно отклонялись от моноэкспоненциального закона и это отклонение возрастало при увеличении температуры. Данные кривые аппроксимируются формулой (1) и в координатах  $\{P(t), t^{0.5}\}$  представлены на рис. 7. Возрастание скорости тушения  $\gamma$  от  $100$   $s^{0.5}$  при  $T = 450$  °C до  $200$   $s^{0.5}$  при  $T = 700$  °C можно интерпретировать как увеличение концентрации активатора в приповерхностном слое нанокристалла в два раза.

### 3. ВЫВОДЫ

Спектроскопическими методами установлено температурно-зависимое перераспределение концентрации ионов  $Pr^{3+}$  в различных нанокристаллических матрицах. Причиной сегрегации является взаимодействие примесного центра с полем неоднородных упругих напряжений, обусловленных поверхностью нанокристалла. Экспериментально определенные значения увеличения концентрации сегрегировавших ионов хорошо согласуются с оценками в рамках модели приповерхностной сегрегации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Meltzer and K. S. Hong, Phys. Rev. B **61**, 3396 (2000).
2. G. K. Liu, H. Z. Zhuang, and X. Y. Chen, Nanoletters **2**, 535 (2002).
3. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue et al., Phys. Rev. B **60**, 14012 (1999).
4. R. S. Meltzer, W. M. Yen, and H. Zheng, J. Luminescence **217**, 94 (2001).
5. Н. В. Знаменский, А. Ю. Шашков, Ю. В. Орлов и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 212 (2006).
6. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford Univ. Press, London (1957).
7. A. H. Cottrell and B. A. Bilby, Proc. Phys. Soc. A **62**, 49 (1949).
8. H. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 322 (1962).
9. W. M. H. Sachtler and R. A. Van Santen, Appl. Surf. Sci. **3**, 121 (1979).
10. Ph. Dumoulin, J. L. Caillerie, and M. Guttman, Surf. Sci. **104**, 559 (1981).
11. T. Muschik, S. Hofmann, W. Gust et al., Appl. Surf. Sci. **37**, 439 (1989).
12. M. O. Ramirez, J. Wisdom, H. Li et al., Opt. Expr. **16**, 5965 (2008).
13. V. I. Chani, G. Boulon, W. T. Zhao et al., Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 075601 (2010).
14. E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, A. Tabata et al., J. Mater. Sci. **43**, 345 (2008).
15. J. Amami, D. Hreniak, Y. Guyot et al., J. Luminescence **130**, 603 (2010).



16. Yu. V. Malyukin, A. A. Masalov, P. N. Zhmurin et al., *Phys. St. Sol. (b)* **240**, 655 (2003).
17. H. Chen, R. Lian, M. Yin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1151 (2001).
18. Y. Guyot et al., *Opt. Mater.* **5**, 127 (1996).
19. W. Zhang, P. Xie, C. Duan et al., *Chem. Phys. Lett.* **292**, 133 (1998).
20. V. K. Klochkov, N. S. Kavok, Yu. V. Malyukin et al., *Funct. Mater.* **16**(4), 466 (2009).
21. T. Basche, W. E. Moerner, and M. Orrit, *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim (1996).
22. D. V. O'Connor and D. Phillipe, *Time-Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, New York (1984).
23. Yu. V. Malyukin, R. S. Borisov, B. V. Grinev et al., *Low Temp. Phys.* **24**, 432 (1998).
24. Yu. V. Malyukin, A. A. Masalov, and P. N. Zhmurin, *Phys. Lett. A* **316**, 147 (2003).
25. Ю. К. Воронько, Т. Г. Мамедов, В. В. Осико и др., *ЖЭТФ* **71**, 478 (1976).
26. A. Masalov, O. Viagin, I. Ganina et al., *J. Luminescence* **129**, 1695 (2009).
27. B. M. Tissue, *Chem. Mater.* **10**, 2837 (1998).
28. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Wiley, New York (1982).
29. Z. Sun, J. Wang, M. Li et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2895 (2008).
30. G. N. Derry, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, New York (2001).
31. P. Lejcek, S. Hofmann, and J. Janovec, *Mater. Sci. Engin. A* **462**, 76 (2007).
32. F. Berthier, J. Creuze, and R. Tetot, *Appl. Surf. Sci.* **177**, 243 (2001).
33. T. Forster, *Zs. Naturforsch.* **4a**, 321 (1949).
34. R. C. Ropp, *J. Luminescence* **3**, 152 (1970).