

В.В. Семінько, А.О. Масалов, Ю.В. Малюкін

## Температурно-залежна сегрегація домішок у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$

*Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр.Леніна, 60, 61001, Харків, Україна  
e-mail: [seminko@isma.kharkov.ua](mailto:seminko@isma.kharkov.ua)*

Методами оптичної спектроскопії встановлена наявність аномально сильного концентраційного гасіння  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції у нанокристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$  у порівнянні з об'ємними аналогами. Показано, що вплив термічної обробки на нанокристали  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$  призводить до різкого зниження інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  полоси люмінесценції (при концентрації активатора більше, ніж ~ 1 ат.%). Отримані результати було інтерпретовано у термінах термічно залежної приповерхневої сегрегації активатора з значенням порогової концентрації, необхідної для реалізації даного ефекту ~1 ат.%.  
*Стаття постуила до редакції 25.05.2010; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Вступ

Процеси приповерхневої сегрегації у бінарних та тринарних сплавах на сьогоднішній день є досить добре дослідженими та широко використовуються для створення зразків з фізичними властивостями поверхні, відмінними від властивостей зразка у цілому [1, 2]. Наразі, одним з найбільш перспективних напрямків у цій галузі є дослідження явища приповерхневої сегрегації у матеріалах з підвищеною роллю поверхні (нанокристалах та тонких плівках). Зростання відношення площі поверхні до об'єму, яке спостерігається у даних матеріалах, призводить до суттєвого підсилення процесів сегрегації у порівнянні з об'ємними аналогами. Таке зростання ступеню сегрегації для бінарних сплавів при зменшенні розміру зразка до величини ~ 100 нм зокрема було продемонстровано у роботах [3, 4].

Підвищення концентрації домішкових йонів внаслідок приповерхневої сегрегації, зокрема, може суттєво впливати на люмінесцентні процеси в активованих рідкоземельними йонами діелектричних нанокристалах. Цей вплив може мати як негативний характер (підсилення процесів концентраційного гасіння люмінесценції), так і позитивний (можливість реалізації ап-конверсійних схем збудження при малих концентраціях активатора).

Механізм концентраційного гасіння  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції йона Pr у різних кристалічних матрицях є добре вивченим (крос-релаксація  $^1D_2$  електронного рівня) [5 - 7]. Зниження інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції та відхилення кривих загасання від моноекспоненційного закону

однозначно корелює з підвищенням концентрації активатора, тому даний іон може бути використаний у якості люмінесцентного зонда для вивчення сегрегаційних процесів.

Явище приповерхневої сегрегації активатора у якості причини аномально сильного концентраційного гасіння  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції у нанокристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  вперше було запропоновано авторами у [8]. Оскільки радіуси йона активатора ( $Pr^{3+}$ ) та регулярного йона ( $Y^{3+}$ ) помітно відрізняються, у решітці нанокристалу має бути некомпенсована пружня енергія, що виникає за рахунок подібної різниці. Один з найбільш ймовірних шляхів зменшення цієї надлишкової енергії є сегрегація йонів з більшим радіусом на поверхні та у приповерхневому шарі нанокристалу. Концентрація активатора у приповерхневому шарі нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  розрахована за допомогою класичних сегрегаційних моделей [9] досить добре корелює з величиною концентрації, отриманою безпосередньо з експериментальних даних.

Згідно до класичних моделей приповерхневої сегрегації [2, 10], приповерхнева концентрація того чи іншого компонента цілком визначається різницею йонних радіусів і не залежить (або слабо залежить) від кристалічного оточення йонів. Саме тому процеси сегрегації, які мають місце у нанокристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , можна очікувати для будь-яких кристалічних матриць, в яких йонний радіус активатора відрізняється від радіуса регулярного йона.

Окрім того, експерименти, виконані для різних бінарних систем з різницею йонних радіусів компонентів, що складала 10 % або менше,

продемонстрували проявлення помітних сегрегаційних ефектів лише після досягнення концентрацією компонента, що сегрегує, певної порогової величини [10 - 12]. Оскільки йонні радіуси  $Y^{3+}$  та  $Pr^{3+}$  складають відповідно 89 пм та 101,3 пм, різниця між ними становить близько 12 % і тому можна очікувати на наявність певної порогової концентрації, нижче якої ефект сегрегації буде відсутнім.

## I. Експериментальне обладнання

Нанокристали  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  було синтезовано за методикою, описаною в [13]. Нанокристали  $YPO_4:Pr^{3+}$  синтезувались за методикою, описаною в статті [14].

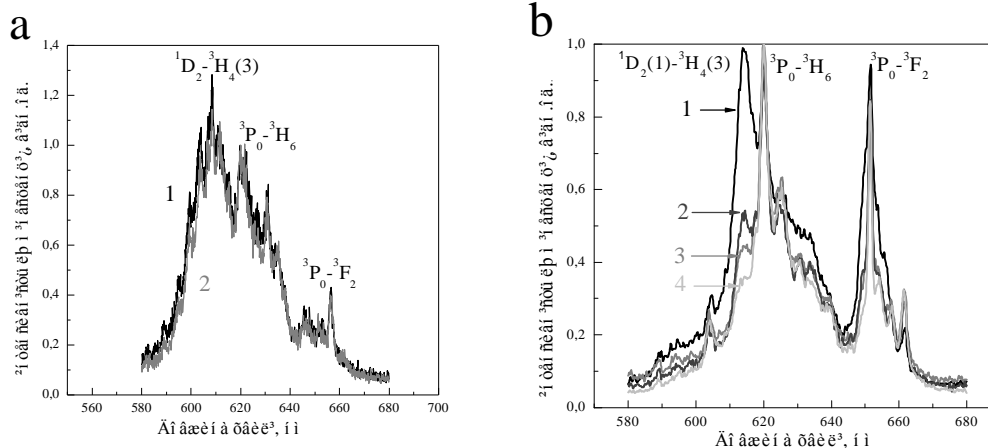
Реєстрація спектрів люмінесценції здійснювалась за допомогою автоматичного спектрофлюориметру на базі ґраткового монохроматора. Криві загасання реєструвались за допомогою метода TCSPC (корельований підрахунок окремих фотонів) [15].  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценція  $Pr^{3+}$  збуджувалась випромінюванням аргонового лазера ( $\lambda = 488$  нм).

## II. Результати експерименту та їх обговорення

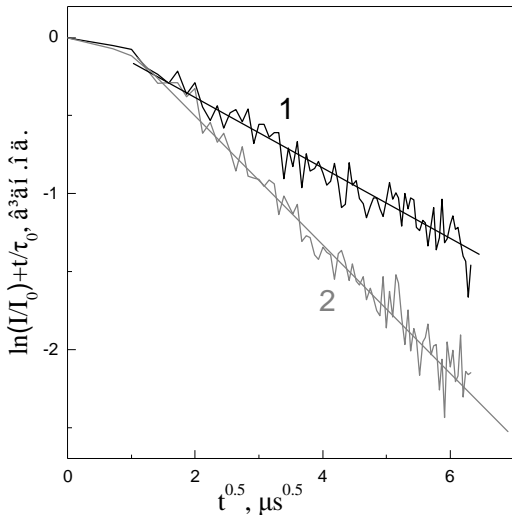
**1.  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ .** Наявність приповерхневої сегрегації йонів  $Pr^{3+}$  у нанокристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  була попередньо встановлена авторами [8] завдяки аномально сильному концентраційному гасінню  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції, що мало місце завдяки зближенню йонів активатора у приповерхневому шарі нанокристалів  $Y_2SiO_5$ . Таким чином, оскільки термічна обробка зразка повинна призводити до зростання відсотка сегрегованих атомів [16], для нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  очікувалось зниження інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції під дією

термічної обробки. Проте, люмінесцентні спектри нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  з концентрацією активатора менше  $\sim 1$  ат.% показали відсутність будь-якої залежності інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції від часу термічної обробки (відповідні спектри люмінесценції для концентрації активатора 0,2 ат.% приведені на рис. 1a). Всі спектри було пронормовано на величину інтенсивності  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  люмінесценції. В той саме час спектри люмінесценції нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  з концентрацією активатора більше  $\sim 1$  ат.% демонструють помітне зниження інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції при збільшенні часу термічної обробки від 0 до 4-х годин (спектри люмінесценції для концентрації активатора 2 ат.% приведені на рис. 1b). Відсутність впливу термічної обробки на інтенсивність  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції при концентраціях активатора менше  $\sim 1$  ат.% за умов наявності такого впливу при концентраціях більше  $\sim 1$  ат.% є аргументом на користь існування для даного нанокристала порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекта приповерхневої сегрегації активатора. Подібні висновки були зроблені також з аналізу кривих загасання  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , які демонструють помітне скорочення за умов термічної обробки лише для концентрацій  $Pr$  вище за  $\sim 1$  ат.%.

З аналізу кривих загасання виходить, що гасіння  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції добре описується ферстеровським механізмом і криві загасання лінеаризуються у координатах  $\{\ln(I/I_0) + t/\tau_0, t^{0.5}\}$  (рис. 2). Щоб визначити зростання концентрації активатора у приповерхневому шарі нанокристала  $Y_2SiO_5$  внаслідок термічної обробки, були обчислені константи Ферстера  $\gamma$  до та після температурної обробки ( $236 \text{ c}^{-0.5}$  та  $450 \text{ c}^{-0.5}$  відповідно). Оскільки константа Ферстера є прямо пропорційною за величиною концентрації активатора, був зроблений висновок про те, що концентрація активатора у приповерхневому шарі нанокристала  $Y_2SiO_5$  внаслідок температурної обробки підвищується приблизно у 1,9 рази.



**Рис. 1.** Спектри люмінесценції нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  для різних концентрацій активатора та часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при  $T = 1100^\circ\text{C}$ ): а) 0,2 ат.%, 1 – 0 годин, 2 – 4 години; б) 2 ат.%, 1 – 0 годин, 2 – 15 хвилин, 3 – 30 хвилин, 4 – 4 години.



**Рис. 2.** Криві загасання  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  (2 ат.%) у координатах  $\{\ln(I/I_0) + t/\tau_0, t^{0.5}\}$  для різних часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при  $T = 1100^\circ C$ ): 1 – 0 годин, 2 – 4 години.

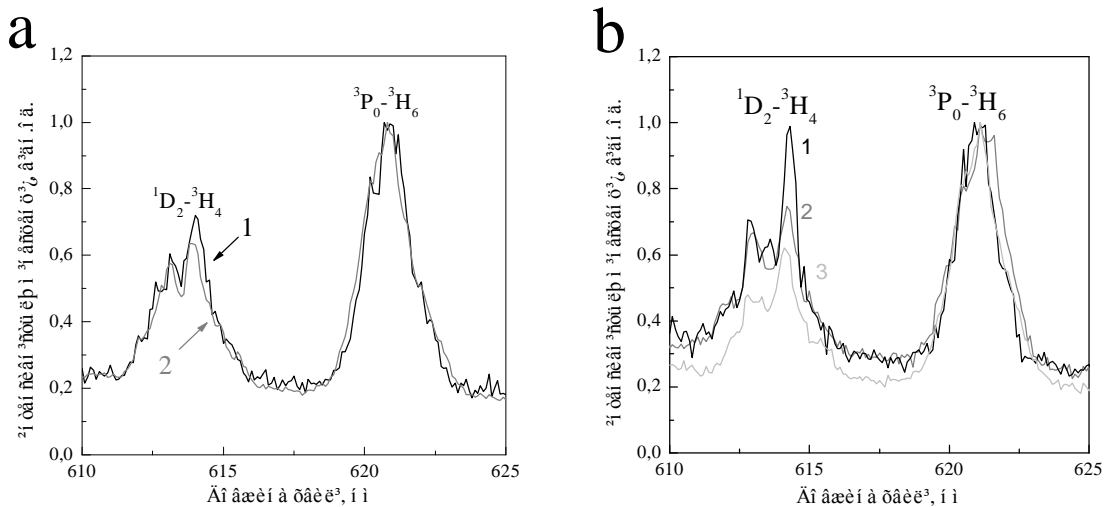
**2.  $YPO_4:Pr^{3+}$ .** Механізм концентраційного гасіння  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції в об'ємних кристалах  $YPO_4:Pr^{3+}$  є повністю аналогічним механізму в об'ємних кристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  [6]. Тому можна прогнозувати вплив термічної обробки на інтенсивність  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції подібний до того, що спостерігався для нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ . Це було повністю підтверджено серією експериментів, у яких варіювалася температура, за якої проводилась термічна обробка нанокристалів  $YPO_4:Pr^{3+}$ . Як і у випадку нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ , вплив термічної обробки на нанокристали  $YPO_4:Pr^{3+}$  призвів до помітного зниження інтенсивності  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції для концентрацій активатора більше за  $\sim 1$  ат.%, (рис. 3б) та не мав жодного ефекту для концентрацій активатора менше за  $\sim 1$  ат.%

(рис. 3а). Це пояснюється за допомогою тих саме припущень, що й у випадку нанокристалів  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  – як ознака присутності порогової концентрації ( $\sim 1$  ат.%), необхідної для реалізації сегрегаційного ефекту.

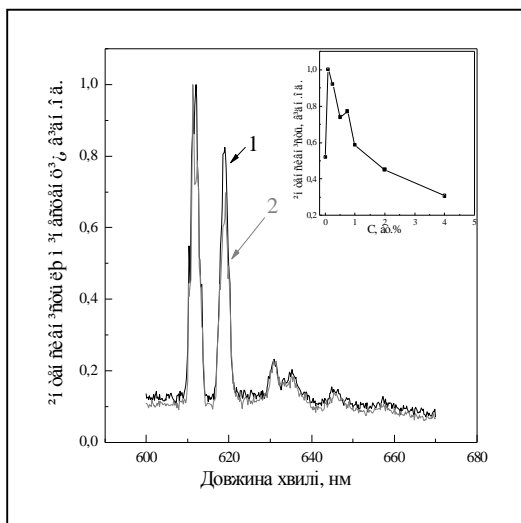
**3.  $Y_2O_3:Pr^{3+}$ .** Цікавий результат було отримано при вивченні впливу термічної обробки на інтенсивність  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції в нанокристалах  $Y_2O_3:Pr^{3+}$ . А саме, за будь-яких концентрацій активатора в діапазоні від 0.1 до 3 ат.% вплив термічної обробки на інтенсивність  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції не спостерігався (рис. 4). Так саме не було зареєстровано скорочення кривих затухання  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції під дією термічної обробки.

Оскільки механізм концентраційного гасіння  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції в об'ємних кристалах  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  є таким саме, як і в об'ємних кристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$  [7], для нанокристалів  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  можна було очікувати такого ж впливу термічної обробки на інтенсивність  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  люмінесценції, як і у випадку  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$ . В той саме час, інтегральна інтенсивність люмінесценції для нанокристалів  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  швидко спадає при концентраціях активатора більше, ніж 0.2 ат.% (рис. 4, вставка) та для концентрацій активатора, за яких реалізується ефект сегрегації в нанокристалах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$ , є дуже близькою до нуля.

Окрім того, значення порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекту приповерхневої сегрегації в нанокристалах  $Y_2O_3$  за величиною може дещо перевищувати значення порогової концентрації для нанокристалів  $Y_2SiO_5$  та  $YPO_4$ . Причиною цього є безпосередня залежність величини порогової концентрації від енергії активації дифузії  $Q_{акт}$  у даному кристалі, яка в свою чергу є пропорційною до величини температури плавлення кристала [17-18]. Оскільки температура плавлення як об'ємних, так і нанорозмірних кристалів  $Y_2O_3$  ( $\approx 2410^\circ C$ ) за величиною значно перевищує температури



**Рис. 3.** Спектри люмінесценції нанокристалів  $YPO_4:Pr^{3+}$  для різних концентрацій активатора та температур термічної обробки (час термічної обробки – 4 години): а) 0.3 ат.%, 1 – за відсутності термічної обробки, 2 –  $450^\circ C$ ; б) 3 ат.%, 1 – за відсутності термічної обробки, 2 –  $100^\circ C$ , 3 –  $300^\circ C$ .



**Рис. 4.** Спектри люмінесценції нанокристалів  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  (0.75 ат.%) для різних часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при  $T = 1100^\circ C$ ): 1 – 0 годин, 2 – 4 години. Залежність інтегральної інтенсивності  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції від концентрації активатора приведена на вставці.

плавлення  $Y_2SiO_5$  та  $YPO_4$  (2000 та  $1600^\circ C$

відповідно), значення порогової концентрації іонів Pr в нанокристалах  $Y_2O_3$  так саме повинно бути за величиною дещо вище, ніж у  $Y_2SiO_5$  та  $YPO_4$ .

Таким чином, найімовірнішим поясненням відсутності впливу термічної обробки на інтенсивність  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції у випадку нанокристалів  $Y_2O_3:Pr^{3+}$  є неможливість досягнути в експерименті порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекту сегрегації.

## Висновки

Оскільки вплив термічної обробки на нанокристали  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  та  $YPO_4:Pr^{3+}$  призводить до однакових наслідків (загасання  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції при зростанні часу чи температури термічної обробки) можна зробити висновок про однаковість механізмів аномально сильного концентраційного загасання  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  люмінесценції у даних нанокристалах – а саме, температурно залежна приповерхнева сегрегація іонів активатора, що призводить до їх зближення у приповерхневому шарі нанокристалу. Величина порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекта сегрегації Pr складає близько 1 ат.%.

- [1] P.A. Dowben, A. Miller. *Surface segregation phenomena*, Boca Raton, FL: CRCPress (1990).
- [2] V.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen. Surface Composition of Binary Alloys // *App.of Surf.Science*, **3**, pp. 121-144 (1979).
- [3] A.L. Greer. Thermodynamics of nanostructured materials, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures*, Eds. M. Nastasia, D. M. Parkin, H. Gleiter, pp. 53-77, NATO ASIA Series, Series E:Applied Sciences (1993).
- [4] R. Jayaganthan, G.M. Chow. Thermodynamics of surface compositional segregation in Ni-Co nanoparticles // *Materials Science and Engineering*, **B95**, pp. 116-123 (2002).
- [5] X. Wang, S.H. Huang, R. Reeves et al. Studies of the spectroscopic properties of  $Pr^{3+}$  doped  $LaF_3$  nanocrystals/glass // *Journal of Luminescence*, **94-95**, pp. 229-233 (2001).
- [6] H. Chen, R. Lian, M. Yin. Luminescence concentration quenching of  $^1D_2$  state in  $YPO_4:Pr^{3+}$  // *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, pp. 1151-1158 (2001).
- [7] Y. Guyot, R. Moncorge, L.D. Merkle et al. Luminescence properties of  $Y_2O_3$  single crystals doped with  $Pr^{3+}$  or  $Tm^{3+}$  and codoped with  $Yb^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  or  $Ho^{3+}$  ions // *Opt. Mat.*, **5**, pp. 127-136 (1996).
- [8] P.N. Zhmurin, Yu.V. Malyukin, N.V. Znamenskii and T. G. Yukina. Strong quenching of  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  nanocrystal luminescence by praseodymium nonuniform distribution // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**(9), pp. 3325-3332 (2007).
- [9] V.V.Seminko, A.A.Masalov, Yu.V.Malyukin and Yu.I.Boyko. Mechanisms of local inhomogeneity of dopant concentration in  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  nanocrystals // *Functional Materials*, in press.
- [10] D. McLean. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford University Press, London (1957).
- [11] O. J. Kleppa, in *Metallic Solid Solutions*, Eds. J.Friedel and A.Guinier, Benjamin, New York (1963).
- [12] R.A. Van Santen, L.H.Toneman and R.Bouwman. Surface enrichment in  $Cu_3Au$  and  $Au_3Cu$  alloys // *Surface Science*, **47**, pp. 64-76 (1975).
- [13] W. Zhang, P. Xie, C. Duan et al. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $Y_2SiO_5:Eu$  // *Chem. Phys. Lett.*, **292**, pp. 133-136 (1998).
- [14] V.K. Klochkov, N.S. Kavok, Yu.V. Malyukin et al. Colloidal synthesis and properties of lanthanide orthophosphate nanophosphors // *Functional Materials*, **16**(4), pp. 466-469 (2009).
- [15] D.V. O'Connor, D. Phillipe. *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, New York (1984).
- [16] U. Diebold, L. Zhang, J. F. Anderson, and P. Mrozek. Surface segregation of silicon in platinum (111) // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(3), pp. 1679-1683 (1996).
- [17] J. P. Stark. Diffusion and melting in solids // *Acta Metallurgica*, **13**, pp. 1181-1185 (1965).
- [18] A. M. Brown, M. F. Ashby. Correlations for diffusion constants // *Acta Metallurgica*, **28**, pp. 1085-1101 (1980).

V.V. Seminko, A.O. Masalov, Yu.V. Malyukin

## **Temperature-Dependent Segregation of Impurities in Nanocrystals $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$**

*Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, 60, Lenin Ave, 61001, Kharkiv, Ukraine  
e-mail: [seminko@isma.kharkov.ua](mailto:seminko@isma.kharkov.ua)*

By means of optical spectroscopy methods the presence of abnormal strong concentration quenching of  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  luminescence transition in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  nanocrystals has been observed. The heat treatment effect on both  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  nanocrystals leads to observable decreasing of  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  luminescence transition intensity (at activator concentration more than ~1 at.%). The obtained results have been interpreted in terms of surface activator segregation with the value of threshold concentration required for this effect realization of about 1 at.%.