

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.62+541.8+541.16

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФОСФАТОВ ЕВРОПИЯ(III, II)

© 2019 г. Н. И. Стеблевская^{1, *}, М. В. Белобелецкая¹, А. Ю. Устинов^{1, 2}, М. А. Медков¹

¹Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

²Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8

*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.03.2018 г.

После доработки 28.05.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом синтезированы наноразмерные фосфаты европия Eu_3PO_7 , $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$. Определены оптимальные температура и время пиролиза прекурсоров для получения люминофора, содержащего европий в разных степенях окисления. Фосфатные люминофоры на основе Eu^{3+} показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{\text{max}} \sim 600\text{--}650$ нм. Спектры люминесценции соединения $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ характеризуются полосами эмиссии в области спектра 400–700 нм, характерной как для Eu^{2+} (полосы $^3D_0\text{--}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2$)-переходов), так и для Eu^{2+} (полоса перехода $4f^65d \rightarrow ^8S_{7/2}$). При этом влияние возбуждающих люминесценцию длин волн на вклад интенсивности излучения как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} различен.

Ключевые слова: наноразмерные фосфаты европия, люминесценция, экстракционно-пиролитический метод

DOI: 10.1134/S0044457X19020211

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к редкоземельным элементам и их соединениям обусловлен разнообразием их свойств и расширением сферы практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике. В частности, фосфаты РЗЭ и твердые растворы на их основе широко используются в качестве преобразователей ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет: материалов для плазменных дисплеев, высокоэффективных энергоэкономичных источников света, покрытий рентгеновских экранов, оптоматериалов, материалов для электроники [1–4]. В таких неорганических люминофорах в качестве ионов-активаторов часто применяются обладающие высоким квантовым выходом люминесценции ионы европия Eu^{3+} [4, 5] или Eu^{2+} [5, 6].

Для получения люминофоров на основе фосфатов Eu^{3+} чаще всего используются традиционные методы твердофазного синтеза [1], которые заключаются в высокотемпературной обработке стехиометрических смесей исходных компонентов в течение длительного времени. В процессе синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур, вследствие чего возни-

кает химическая и гранулометрическая неоднородность продуктов синтеза, что приводит к невоспроизводимости свойств полученных материалов. Достижение однородности химического и фазового состава, а также морфологического строения синтезированных продуктов является тем условием, которое определяет высокие функциональные показатели материалов на основе РЗЭ. Для улучшения однородности продуктов синтез проводят золь-гель или гидротермальным методом [2–5, 7], используя сложные смеси исходных компонентов, контролируя pH растворов, добавляя органические растворители.

Люминофоры на основе фосфатов Eu^{2+} получают аналогичными методами твердофазного синтеза, но синтез проводят в восстановительной атмосфере [2, 5, 6, 8]. В качестве восстановителей используют газовые смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ или $\text{Ar} + \text{CH}_4$ или прокалывание ведут в тигле под слоем угля.

Для использования в составе некоторых медицинских препаратов необходимы люминофоры, излучающие в “красной” области [4], а для лечения онкологических заболеваний с использованием фотодинамической терапии — нанолюминофоры, излучающие в видимой области с длиной волны $\lambda \sim 650$ или ~ 400 нм [2, 9]. Одним из направлений современного материаловедения

является разработка люминофоров, излучающих в широком диапазоне длин волн видимого света, например для источников белого света [1]. Следует отметить, что люминофоры на основе фосфатов, содержащие ион Eu^{3+} , показывают интенсивную люминесценцию красного цвета в области 600–700 нм [1, 7], а люминофоры, активированные ионом Eu^{2+} , – синюю люминесценцию в области 400–500 нм [8].

Используемые для получения люминофоров технологии, в том числе и разрабатываемые в последнее время растворные методы, не универсальны. Поэтому актуальной остается проблема разработки новых, эффективных, малозатратных методов, обеспечивающих получение люминофоров с необходимыми функциональными физическими параметрами, в том числе наноразмерных.

Показана перспективность экстракционно-пиролитического метода для получения ряда функциональных материалов с полезными свойствами [10, 11]. В последнем случае возможно получение различных форм простых и сложных по составу композитов на основе РЗЭ как в виде порошков, в том числе наноразмерных, так и в виде тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов.

В настоящей работе представлены результаты разработки низкотемпературного метода синтеза люминофоров на основе фосфатов Eu^{3+} и Eu^{2+} и исследования их люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования оптимальных концентраций экстрагентов в исходной органической фазе и составов водных растворов показали [11, 12], что для получения насыщенных экстрактов с целью их дальнейшего использования для синтеза методом пиролиза функциональных материалов – люминофоров на основе фосфатов РЗЭ – можно успешно применять экстракцию металлов ацетилацетоном в присутствии фосфорорганических нейтральных лигандов – трифенилфосфиноксида (ТФФО) или трибутилфосфата (ТБФ), в том числе в присутствии в водной фазе *трис*(гидроксиметил)аминометана для создания необходимого значения pH водной фазы. Готовые продукты, полученные низкотемпературным пиролизом таких прекурсоров, отличаются большей степенью однородности, при этом их получение требует меньше энергозатрат за счет снижения длительности и температуры процесса по сравнению с таким известным методом, как твердофазный синтез. Метод получения люминофоров описан в работе [12].

Полученные образцы исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа вы-

сокого разрешения Hitachi S 5500 и атомно-силового микроскопа производства ЗАО NT-MDT (Зеленоград). Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на спектрометре Specs (Германия) с использованием 150-мм полусферического электростатического анализатора. Для ионизации использовали $\text{MgK}\alpha$ -излучение. Для привязки шкалы использовали энергию связи C1s алифатического углерода, принятую за 285 эВ. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сосуществование ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} было обнаружено в различных кристаллофосфорах, стеклах и пленках в процессе приготовления в восстановительной атмосфере, а иногда без восстановителя в вакууме [13–15]. Как отмечалось выше, люминофоры, содержащие ионы Eu^{2+} , получают чаще всего именно твердофазным синтезом при температуре $>1000^\circ\text{C}$ в восстановительной атмосфере или в две стадии, восстанавливая при такой же температуре с использованием восстановителей и после дополнительного размола полученный твердофазным или золь-гель методом люминофор, содержащий ион Eu^{3+} [2, 5–8, 13, 14]. Однако приготовление Eu^{2+} -содержащих материалов на воздухе предпочтительнее, чем создание специальной восстановительной атмосферы. Кроме того, важным является уменьшение числа стадий и снижение температуры синтеза таких материалов, так как это позволяет получить наноразмерные формы [11].

Допированный ионом Eu^{2+} образец нанолуминофора $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ получен экстракционно-пиролитическим методом после прокаливания прекурсоров с соотношением $\text{Eu} : \text{ТБФ} (\text{ТФФО}) = 1 : 7$ в тигле в течение 1 ч при температуре 700–750 $^\circ\text{C}$ или в течение 3 ч при 600 $^\circ\text{C}$. В процессе пиролиза указанной смеси в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} . Замена ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсный полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ формируется при более низкой температуре за то же время процесса (750 $^\circ\text{C}$ для ТБФ и 700 $^\circ\text{C}$ для ТФФО). В качестве прекурсора использовали пасту, полученную из насыщенных экстрактов европия после удаления растворителя и содержащую соответствующие стехиометрические количества основных компонентов.

По данным атомно-силовой микроскопии, полученные порошки фосфатного люминофора, допированного Eu^{2+} , состоят из сферических ча-

стиц, собранных в агломераты (рис. 1а). После диспергирования в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц в образцах люминофора составляли менее 100 нм (рис. 1б).

Согласно данным рентгенофазового (РФА) и химического элементного анализа, изменение соотношения в прекурсор основных компонентов – европия и ТБФ (ТФФО) – влияет на фазовый состав и, соответственно, на люминесцентные свойства продуктов пиролиза. Например, пиролиз прекурсоров, содержащих европий и ТБФ, соотношение которых в органической фазе изменялось в интервале $\text{Eu} : \text{ТБФ} = (3-1) : (1-7)$, во всех случаях приводит к образованию в составе продуктов пиролиза фосфатов разного состава (табл. 1). При изменении соотношения $\text{Eu} : \text{ТБФ}$ от 3 : 1 до 2 : 1 помимо основной фазы Eu_3PO_7 в образце присутствует незначительное количество оксида европия Eu_2O_3 , а при дальнейшем увеличении концентрации ТБФ в прекурсор до соотношения $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 1$ основной фазой является EuPO_4 , а Eu_3PO_7 образуется в незначительных количествах. Использование прекурсора, содержащего $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 3$, приводит к образованию $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$. При соотношениях $\text{Eu} : \text{ТБФ}$, равных 1 : 5 и 1 : 7, образуется $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$, однако при соотношении $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 5$ в качестве примеси в образце присутствует EuPO_4 . По данным РФА, в образце, полученном при соотношении $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 7$, присутствуют $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_2$, но, как принято в литературе [5, 6, 9], такие композиции представляют в виде $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$. При изменении концентрации ТБФ в прекурсор в сторону уменьшения или увеличения соотношения $\text{Eu} : \text{ТБФ}$ не удастся получить полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$, а также фосфат европия(II) при

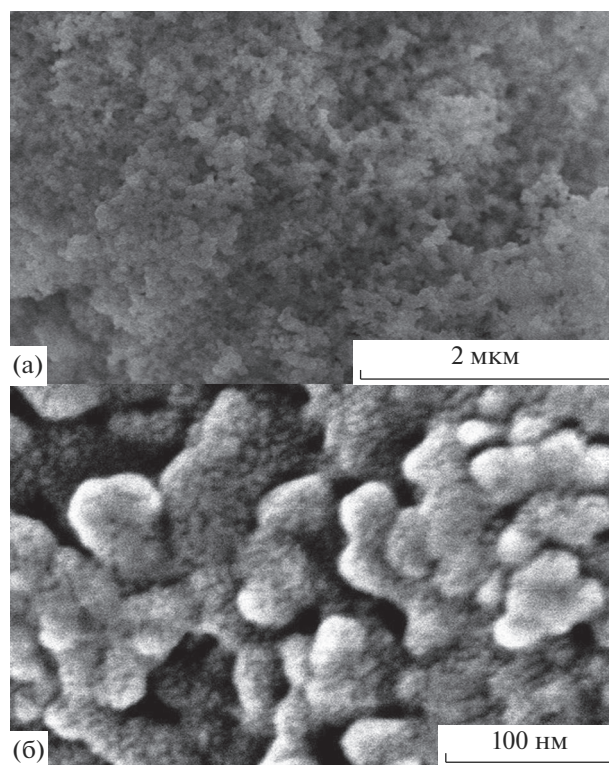


Рис. 1. Микрофотографии образца $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$.

пиролизе на воздухе даже при значительном увеличении содержания ТБФ.

Наличие в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ разновалентных ионов европия подтверждается данными как рентгеновской фотоэлектронной, так и люминесцентной спектроскопии. При этом известно, что в рентгеновских фотоэлектронных спек-

Таблица 1. Длины волн (λ , нм) и относительные интенсивности ($I_{\text{отн}}$) полос ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$)-переходов иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции фосфатов европия при 300 К. $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм

Состав	${}^5D_0-{}^7F_1$ 580–600 нм		${}^5D_0-{}^7F_2$ 600–640 нм		${}^5D_0-{}^7F_3$ 640–675 нм		${}^5D_0-{}^7F_{4,5}$ 675–720 нм	
	λ , нм	$I_{\text{отн}}$	λ , нм	$I_{\text{отн}}$	λ , нм	$I_{\text{отн}}$	λ , нм	$I_{\text{отн}}$
$\text{Eu} : \text{ТБФ} = (3-2) : 1$ Eu_3PO_7	581	7.07	616	100	653	3.72	688	9.64
	593	34.92					699	25.11
$\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 1$ EuPO_4	580	17.42	615	100	655	8.88	686	22.66
	589	58.50	625	81.96			700	42.40
	595	67.34						
$\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 3$ $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$	589	64.78	613	57.41	653	4.59	686	20.44
	595	100	622	25.85			699	60.44
$\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 7$ $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$	588	60.08	617	93.81	654	5.62	692	11.74
	593	81.28					698	100
	597	53.42						

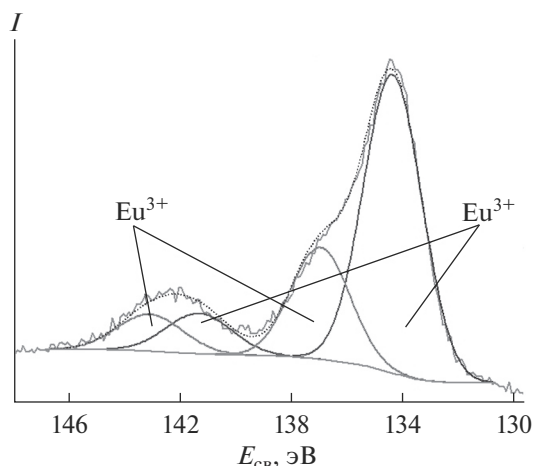


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Eu}4d$.

трах соединений при одинаковых входящих в ближнее окружение ионах сдвиг внутренних уровней исследуемого атома элемента в сторону увеличения энергии связи $E_{св}$ тем больше, чем больше степень окисления элемента в соединении [16]. Как видно из рентгеновских фотоэлектронных спектров $\text{Eu}4d$ (рис. 2), европий в образце фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} находится в двух степенях окисления – Eu^{3+} и Eu^{2+} .

Люминесцентные характеристики полученных образцов фосфатов разного состава оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К, которые регистрировали в идентичных условиях. Следует отметить, что присутствие, по данным РФА, примесных количеств Eu_2O_3 в образце Eu_3PO_7 или Eu_3PO_7 в образце EuPO_4 столь незначительно, что в условиях регистрации люминесценции в спектрах проявляется в виде шумов. В случае $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} регистрировали спектры люминесценции образца, полученного при соотношении $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 7$ и не содержащего примеси EuPO_4 . Следует отметить, что выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции соединений. Для всех синтезированных фосфатов европия(III) λ_{ex} составляла 395 нм. В области 550–700 нм фосфатные люминофоры на основе Eu^{3+} , полученные при различных соотношениях $\text{Eu} : \text{ТБФ}$, показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{max} \sim 600\text{--}650$ нм (рис. 3, 4). Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 395$ нм) фосфатов состоят из серии полос, соответствующих переходам между мультиплетами ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4, 5$) и характерных для иона Eu^{3+} [4, 5, 17, 18]. При этом в спектрах люминесценции фосфатов разного состава: Eu_3PO_7 (рис. 3а), EuPO_4 (табл. 1) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$

(рис. 3б) наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона Eu^{3+} ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$ -переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, а также небольшие различия в тонкой структуре расщепления полос ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ - и ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ -переходов (табл. 1). Так, в спектрах люминесценции Eu_3PO_7 (рис. 3а, табл. 1) и EuPO_4 (табл. 1) доминирующими являются полосы, соответствующие электродипольному ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ -переходу ($\lambda \sim 625$ нм), в то время как в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3б, табл. 1) наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ -переходу ($\lambda \sim 595$ нм). В случае высокой centrosymmetry окружения иона Eu^{3+} полоса ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ -перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ -перехода [18–20].

В ряду фосфатов $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ европий образует две модификации [21, 22]. По данным РФА, полученный $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ изоструктурен модификации, характеризующейся ромбической ячейкой с параметрами $a = 11.037$, $b = 8.437$, $c = 7.199$ Å. В основе данного структурного типа [22] лежат бесконечные цепочки из шести тетраэдров PO_4 , связанных общими кислородными вершинами. Атомы европия в ближайшем окружении содержат восемь атомов кислорода. Полиэдры EuO_8 связаны общими ребрами, расположенными в направлении фосфатных цепей, в бесконечные цепи. Следует отметить, что сведения об изоструктурности получены на основе порошковых данных.

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) полученных фосфатов европия(III), в том числе и фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} , схожи между собой. На рис. 5 для примера приведен спектр возбуждения люминесценции соединения $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} . В коротковолновой области спектра (рис. 5) наблюдается интенсивная полоса переноса заряда ($\lambda_{max} \sim 250$ нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $\text{Eu}^{3+}\text{--O}^{2-}$ [18, 20]. В длинноволновой области в интервале 350–550 нм присутствуют узкие полосы, относящиеся к переходам с основного состояния иона Eu^{3+} 7F_0 на возбужденные уровни 5D_1 , 5D_2 , 5D_4 , 5L_6 , ${}^5G_{4,5}$ [20].

Обнаруженная в спектре возбуждения ($\lambda_{em} = 480$ нм) $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} (рис. 5, вставка) и соответствующая переходу ${}^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ в ионе Eu^{2+} полоса, расщепленная под действием кристаллического поля окружающих ион Eu^{2+} лигандов, состоит из двух компонент – 334 и 355 нм [5, 14]. Кроме того, форма и большая ширина полосы

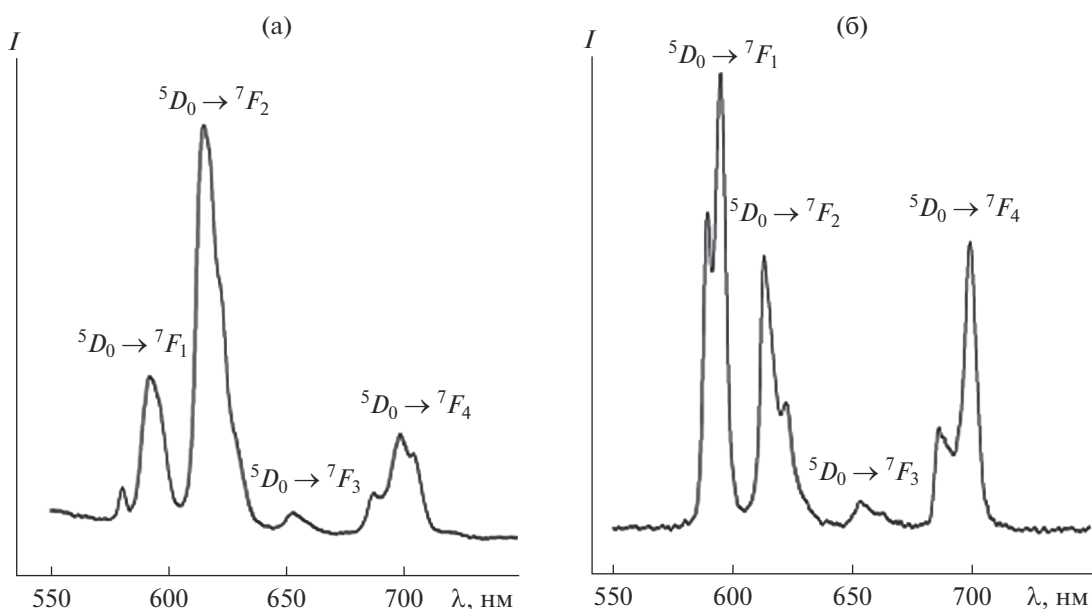


Рис. 3. Спектры люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм фосфатов европия Eu_3PO_7 (а) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (б), 300 К.

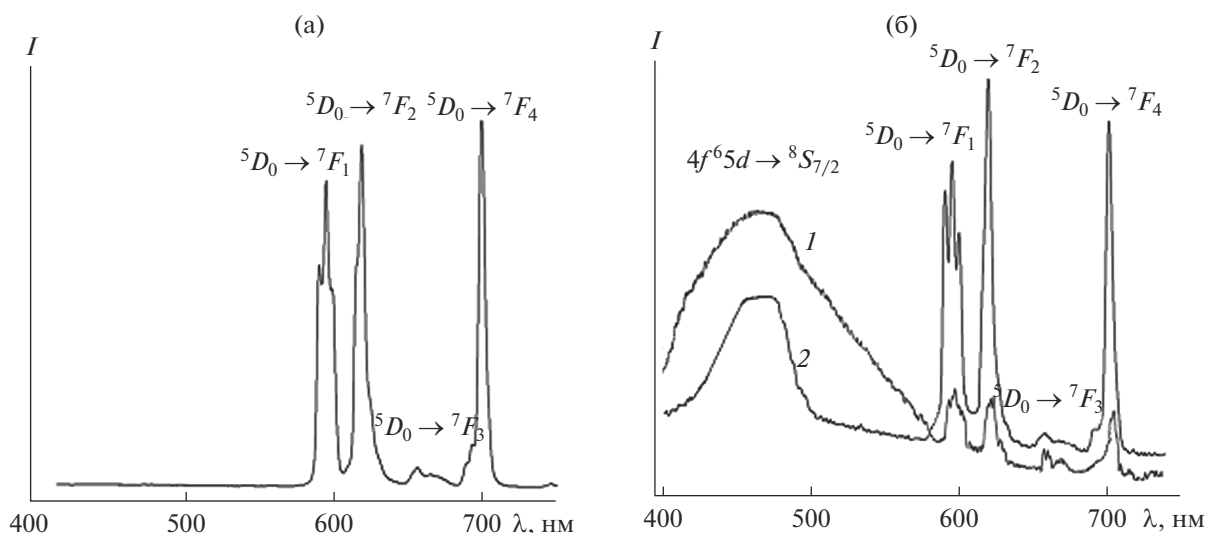


Рис. 4. Спектры люминесценции фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} : а – $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, б – $\lambda_{\text{ex}} = 335$ (1) и 353 нм (2), 300 К.

возбуждения 320–400 нм в спектре могут указывать на присутствие европия с разной кристаллографической позицией и координационным окружением [8]. Наличие слабых полос при 320–340 нм в спектре возбуждения люминесценции Eu^{3+} (рис. 5), а также перекрывание широкой полосы излучения Eu^{2+} (рис. 4б) и нескольких полос возбуждения люминесценции Eu^{3+} могут приводить, по-видимому, к переносу энергии с $5d$ -уровня иона Eu^{2+} на $4f$ -уровни иона Eu^{3+} [23–25].

В спектре люминесценции фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$: Eu^{2+} (рис. 4б, $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм) присутствуют как широкая полоса эмиссии с $\lambda_{\text{max}} \sim 466$ нм иона Eu^{2+} [2, 9, 23–25], так и характерные для иона Eu^{3+} полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$)-переходов [4, 5, 17, 18]. При этом в спектрах люминесценции фосфатов $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 4а) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ Eu^{2+} (рис. 4б) наблюдаются существенные отличия в распределении энергии излучения по переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ иона Eu^{3+} и в расщеплении полос пе-

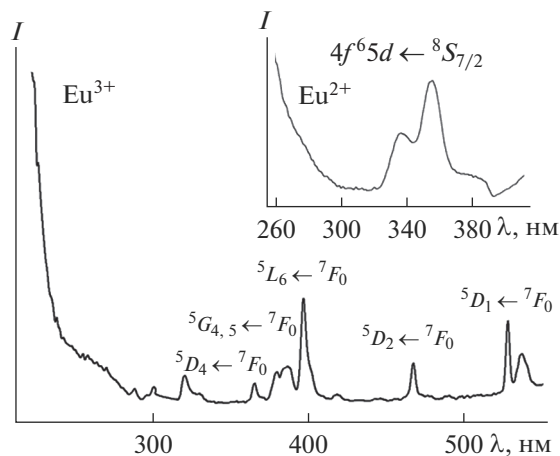


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}$) и Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ нм}$) в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$, 300 К.

реходов (табл. 1). Так, в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ наиболее интенсивной является полоса электродипольного перехода $^5D_0 - ^7F_2$ ($\lambda = 620 \text{ нм}$), в то время как в спектре $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ основная доля излучения приходится на магнитнодипольный $^5D_0 - ^7F_1$ -переход. Такое перераспределение интенсивностей в переходах $^5D_0 - ^7F_{1,2}$ указывает на уменьшение симметрии ближайшего окружения центра свечения – иона Eu^{3+} [18–20] при переходе от $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ к $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$.

Следует отметить, что влияние возбуждающих длин волн на вклад интенсивности излучения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} различен (рис. 4). В спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 335$ и 353 нм (интенсивные полосы в спектре возбуждения Eu^{2+} , рис. 5, вставка) присутствует широкая полоса излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра, причем в первом случае ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ нм}$) излучение иона Eu^{3+} практически отсутствует (рис. 4б, кривая 1). Интенсивность излучения иона Eu^{3+} в красной области возрастает при возбуждении с $\lambda_{\text{ex}} = 353 \text{ нм}$, при этом интенсивность излучения Eu^{2+} в синей области спектра несколько уменьшается (рис. 4б, кривая 2). При возбуждении с $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ интенсивность полос $^5D_0 - ^7F_j$ -переходов иона Eu^{3+} значительно возрастает, в то время как люминесценция иона Eu^{2+} не наблюдается (рис. 4а).

ВЫВОДЫ

Получены наноразмерные фосфаты европия разного состава, в том числе содержащие европий в двух степенях окисления – Eu^{3+} и Eu^{2+} , низкотемпературным пиролизом прекурсоров при раз-

личных соотношениях европия и фосфорорганических соединений и исследованы их люминесцентные свойства. Фосфаты европия(III) Eu_3PO_7 , EuPO_4 и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ обладают люминесценцией красного цвета в области $550\text{--}700 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 620 \text{ нм}$). В спектре люминесценции фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ нм}$) присутствуют как широкая полоса эмиссии с $\lambda_{\text{max}} \sim 466 \text{ нм}$ иона Eu^{2+} , так и характерные для иона Eu^{3+} полосы $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$)-переходов. При этом в спектрах люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ наблюдаются существенные отличия в распределении энергии излучения по переходам $^5D_0 - ^7F_{1,2,3,4}$ иона Eu^{3+} и в расщеплении полос переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yen W.M., Weber M.J. Inorganic phosphors: composition, preparation, and optical properties. London: CRC Press, 2004. 475 p.
2. Bakhmet'ev V.V., Malygin V.V., Lebedev L.A. et al. // J. Opt. Technol. 2017. T. 84. № 9. С. 642. [Бахметьев В.В., Малыгин В.В., Лебедев Л.А. и др. // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 9. С. 79.]
3. Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. // J. Lumin. 2010. T. 130. № 3. С. 429.
4. Doat A., Fanjul M., Pelle F. et al. // Biomaterials. 2003. V. 24. № 19. P. 3365.
5. Ouenzerfi R., Goutaouudier C., Cohen-Adad M.Th. et al. // J. Lumin. 2003. № 102–103. P. 426.
6. Karthikeyani A., Jagannathan R. // J. Lumin. 2000. № 86. P. 79.
7. Onoda H., Funamoto T. // Adv. Mater. Phys. Chem. 2012. V. 2. № 1. P. 50.
8. Glorieux B., Jubera V., Orlova A.I. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 82. [Глорье Б., Жюбера В., Орлова А.И. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 52.]
9. Гельфонд М.Л. // Практическая онкология. 2007. Т. 8. № 4. С. 204.
10. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
11. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокompозитов. Германия, Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с. [Steblevskaya N.I., Medkov M.A. Coordination compounds REE. Extraction and obtaining of nanocomposites, Deutschland, Saarbrücken: Palmarium academic publishing, 2012. 371 p.]
12. Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 214. [Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 214.]
13. Lian Z., Wang J., Lv Y.H. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 430. P. 257.
14. Hao J.H., Gao J. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3720.
15. Pei Z. // J. Alloys Compd. 1993. V. 198. P. 51.

16. *Hüfner S.* Photoelectron spectroscopy. Berlin—Heidelberg—New-York: Springer-Verlag, 1996. 516 p.
17. *Золн В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
18. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.
19. *Weber M.J.* Optical properties of ions in crystals / Eds. Crosswhite H.M., Moose H.W. N.Y.: Interscience, 1967. 467 p.
20. *Саввин Ю.Н., Бабаевская Н.В., Олейник С.С. и др.* // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 4. С. 473. [*Savvin Yu.N., Babaevskaya N.V., Oleinik S.S. et al.* // Inorg. Mater. 2009. V. 45. P. 423.]
21. *Чудинова Н.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 833.
22. *Мурашова Е.В., Чудинова Н.Н., Илюхин А.Б.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 252. [*Murashova E.V., Chudinova N.N., Iyukhin A.V.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. P. 230.]
23. *НАО J.H., Gao J.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3720.
24. *Kamata N., Satoh C., Tosaka K., Yamada K.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 293. P. 595.
25. *Nair G.B., Bhoyar P.D., Dhoble S.J.* // Luminescence. 2017. V. 32. № 1. P. 22.