

КЕРАМИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$

Н. Е. Дробышевская, В. Н. Шиленкова

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь*

Научный руководитель О. В. Давыдова

Введение. Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Промышленностью выпускаются в основном, люминесцентные порошки микрометрового размера частиц. Наноразмерный $Y_2O_3:Eu^{3+}$ представляет значительный интерес для применения в полевых эмиссионных дисплеях, скрытой цветной печати, а также для формирования прозрачной лазерной керамики [1]. В работе [2] установлено, что солегирование $Y_2O_3:Eu$ ионами Zn и прокаливание образцов при температурах от 1000 до 1200 °С повышает интенсивность люминесценции в несколько раз.

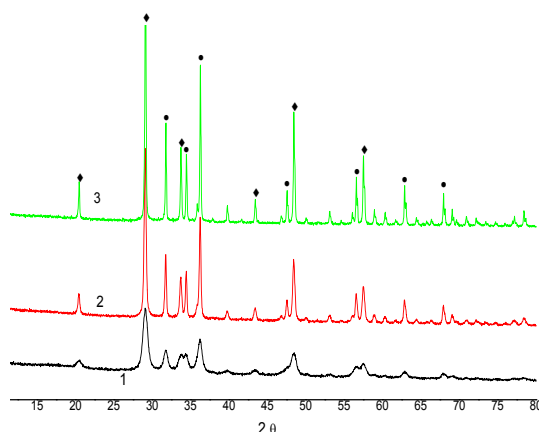


Рис. 1. Дифрактограммы смешанной кристаллической фазы оксида иттрия (♦) и фазы оксида цинка (●) при различных температурах прокаливания: 1 – 700 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С

Экспериментальная часть. Получение наноструктурированных порошков оксида иттрия-цинка, легированного ионами европия $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ на основе модифицированной цинком матрицы Y_2O_3 (красные люминофоры, возбуждаемые на длине волны 460 нм) осуществляли методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего. Концентрация модифицирующего оксида цинка составляла 30 мас. % и была выбрана исходя из предварительных экспериментов (при меньшей концентрации оксида цинка красная люминесценция в системе Y_2O_3-ZnO возбуждается только на длине волны 250 нм, при большей – интенсивность люминесценции при возбуждении на длине волны 460 нм резко падает). Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении в растворе сахарозы, далее помещали смесь в выпарительной чашке в сушильный шкаф, нагретый до температуры 170 °С и выдерживали до формирования вспененного твердофазного прекурсора (30 мин), состоящего из гидратированного комплекса соответствующих оксидов и органических остатков. Затем прекурсор извлекали, подвергали размолу и прокачивали на воздухе при температурах 700, 900, 1100 и 1200 °С.

Полученные методом горения наноструктурированные порошки люминофоров на основе оксидной системы $Y_2O_3-ZnO:Eu$ подвергались термической обработке в окислительной среде (воздух) в температурном интервале от 700 до 1200 °С.

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие во всех случаях смеси кристаллических фаз оксида иттрия и оксида цинка в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточка № 43-1036 и карточка № 36-1451) (рис. 1).

Анализ спектров люминесценции порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu$, проведенный в сравнении с литературными данными [2] при возбуждении на 467,7 нм (синяя область спектра) привел к заключению, что интенсивность излучения порошков в значительной степени зависит от температуры обработки прекурсора. В спектре возбуждения люминесценции имеется три области линий – 390–425 нм, 460–470 нм и 530–545 нм (рис. 2). Наибольшей интенсивностью возбуждения отличается спектральная область 460–470 нм, которая характерна для излучающих светодиодов синего цвета. Основным пиком излучения при облучении образцов на длине волны 467,7 нм является люминесценция на длине волны 611 нм (красная люминесценция), вызванная сверхчувствительным электрическим дипольным переходом ${}^5D_0-{}^7F_2$. Также из рис. 2 сле-

дует, что интенсивность люминесценции основного пика при термической обработке на воздухе от 700 до 1100 °С возрастает в пять раз.

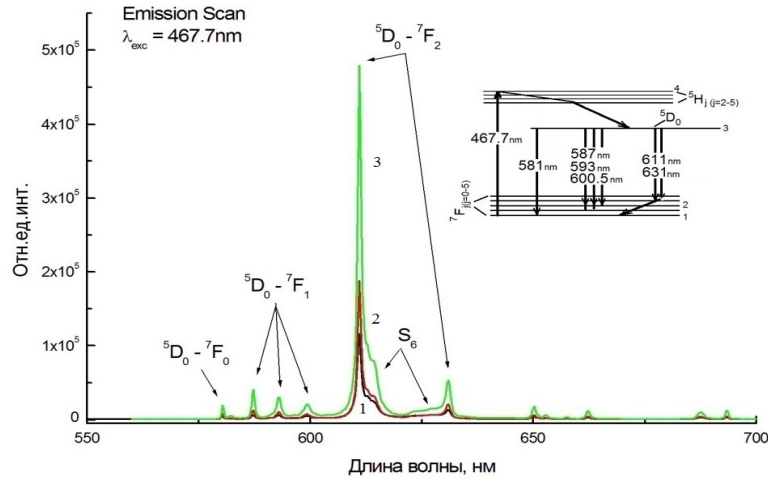


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах: 1 – 700 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С

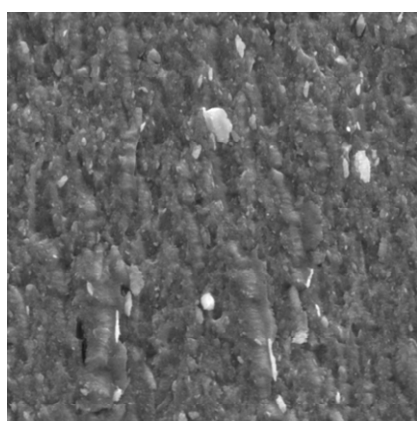
Из анализа спектральных характеристик полученных порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ можно заключить, что данная система может быть использована для введения в стеклокерамические и полимерные матрицы при создании фотолюминесцентных преобразователей на основе люминофора $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ с возможностью получения теплого белого цвета при облучении светом синего светодиода или матрицы синих чипов, а также для формования высокоплотной люминесцентной керамики методом горячего прессования с эффектом преобразования излучения синего света в красный.

С использованием синтезированных ультрадисперсных порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ были проведены эксперименты по формированию керамических образцов с применением техники сверхвысоких давлений и горячего прессования ($P = 8$ ГПа, $T = 550$ °С). Керамика оксида иттрия-цинка была сформирована из порошков, полученных методом горения и прокаленных при температурах 700, 900 и 1100 °С на воздухе. При использовании для прессования керамики порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$, прокаленных при температуре 700 °С формируется полупрозрачная керамика светло-желтого цвета с размером зерна 2–3 мкм (рис. 3), а при обработке порошков прекурсоров при температурах 900 и 1100 °С керамика получается менее плотная и непрозрачная с размером зерна 5–10 мкм (см. таблицу).

Формирование керамики методом горячего прессования

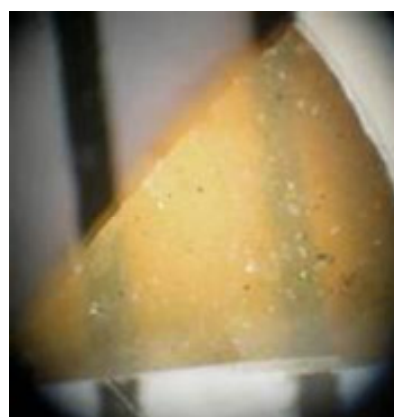
| Номер образца $Y_2O_3-ZnO:Eu$ | $T, ^\circ C$ | Параметры формования керамики | Средний размер зерна, мкм | Результат |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 700 | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °С | 1–2 мкм | Полупрозрачная керамика |

| Номер образца Y_2O_3 - $ZnO:Eu$ | T , °C | Параметры формования керамики | Средний размер зерна, мкм | Результат |
|---|----------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 2 | 900 | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °C | 2–5 мкм | Непрозрачная керамика |
| 3 | 1100 | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °C | 5–10 мкм | Непрозрачная керамика |



10 мкм

а)



б)

Рис. 3. Полупрозрачная композиционная керамика:
а – вид фрагмента полупрозрачной керамики (200х);
б – СЭМ-изображение скола полупрозрачной керамики

Полученная полупрозрачная керамика демонстрирует излучение фотолюминесценции в красной области (основной пик люминесценции – 610 нм) при возбуждении на длине волны 468 нм. Такая композиционная керамика может быть перспективна в качестве материала твердотельных фотолюминесцентных преобразователей излучения синего светодиода в красную область спектра и может являться основой светильников красного цвета излучения (сигнальные световые приборы, тревожная сигнализация).

Литература

1. Packiyaraj, P. Structural and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3 nanophosphors / P. Packiyaraj, P. Thangadurai // J. of Lumin. – 2014. – Vol. 145. – P. 997–1002.
2. Cathodoluminescence change of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by incorporation of Zn ions / S. N. Shin [et al.] // Solid state communications. – 2005. – № 135. – P. 30–33.