

УДК 546:54.057

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ ОКСИДА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

**Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ,
А. А. БОЙКО, О. В. ДАВЫДОВА**

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

Изучено влияние ионов висмута на характеристики порошков активированного европием оксида иттрия, полученного методом термохимического синтеза (горения). Установлено, что размеры частиц $Y_2O_3 : Bi, Eu$ находятся в пределах от 62 до 253 нм в зависимости от вида горючего. Показано, что интенсивность люминесценции полученных материалов с добавлением висмута при возбуждении на длине волны $\lambda = 393$ нм выше на 15–20 %, чем без добавки.

Ключевые слова: оксид иттрия, ультрадисперсные порошки, активирование, ионы европия, добавка висмута, термохимический метод.

EFFECT OF BISMUTH IONS ON CHARACTERISTICS OF EUROPIUM ACTIVATED YTTRIUM OXIDE OBTAINED BY THERMOCHEMICAL SYNTHESIS

**E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA,
A. A. BOIKO, O.V. DAVYDOVA**

*Educational Institution “Sukhoi State Technical University
of Gomel”, the Republic of Belarus*

Effect of bismuth ions on characteristics of europium activated yttrium oxide powders obtained by thermochemical synthesis (combustion) have been studied. It has been found that the particle sizes of $U_2O_3 : Bi, Eu$ are in the range from 62 to 253 nm, depending on the type of fuel. Luminescence intensity of the obtained materials with addition of bismuth at excitation at wavelength $\lambda = 393$ nm is shown to be 15-20% higher than without addition.

Keywords: yttrium oxide, ultradispersed powders, activation, europium ions, bismuth additive, thermochemical method.

Введение

Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают больше внимания ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Они применяются в качестве элементов подсветки ЖК-дисплеев, в составе твердотельных источников освещения (ветодиодных ламп и светильников), в конструкциях плоских автоэмиссионных экранов (Field Emission Display – FED), экранах цветного телевидения высокого разрешения, для маркировки и контроля товаров и продуктов [1, 2].

Применение люминесцентных материалов на основе ультрадисперсных частиц оксида иттрия Y_2O_3 , легированного ионами лантаноидов, в частности, европием, открывает новые возможности в создании эффективных устройств в приборостроении, фотоэлектронике, оптике [3–6].

Известно несколько вариантов синтеза люминофоров $Y_2O_3 : Ln^{3+}$: золь-гель процесс [7], соосаждение гидроксидов [8, 9], микроволновые технологии [10, 11].

Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза, основанного на термохимических реакциях соответствующих нитратов с органическими соединениями [12–15].

В работе [16] описаны этапы синтеза наноструктурированных порошков $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ термохимическим методом с использованием специального диспергирующего агента для разделения агрегатов, в качестве которого использовали полиэтиленгликоль (PEG 2000). В качестве горючего в работе была использована смесь азотнокислых солей иттрия и глицина, которые были предварительно растворены в дистиллированной воде. В результате термохимической реакции сформировался порошок, состоящий из объемных частиц с размерами от 1,0 до 10,0 мкм.

Известно [17, 18], что солегирирование $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ионами висмута повышает интенсивность люминесценции, однако методики получения таких композиционных материалов и влияние добавки висмута на физико-химические и структурные характеристики авторами не приводятся.

Целью работы является изучение влияния солегирирования висмутом на характеристики субмикронных порошков оксида иттрия, активированных европием, полученных методом термохимического синтеза (горения) с использованием азотсодержащих органических соединений в качестве восстановителей.

Экспериментальная часть

Для получения люминесцентных субмикронных порошков на основе легированного европием оксида иттрия применяли метод термохимического синтеза (горения) солей $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ с использованием карбамида (рис. 1, а) или смеси карбамид–гексаметилентетрамин (ГМТА) (рис. 1, б) в качестве горючих (восстановителей). Для синтеза солегирированного висмутом оксида иттрия $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ в раствор вводили дополнительно азотнокислый висмут в количестве, соответствующем содержанию в люминофоре, равном 0,05 ат. %. Процесс осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [19], при температуре поджига смеси 350 °С и температуре прокаливания 650 °С (1 час) в муфельной печи в условиях слабо окислительной среды. В результате получили порошки с удельной поверхностью $S_{уд} = 7,7–12,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод абсорбции аргона в жидком азоте).

После синтеза агрегированных порошков, полученных в смеси восстановителей (карбамид и ГМТА), проводили их размол в агатовой ступке и далее – прокаливание на воздухе при температурах 900–1200 °С. Средний размер агрегатов в зависимости от состава находился в пределах 50–500 мкм, а диаметр первичных частиц, определяемый методом Шеррера [20], – от 62 до 253 нм (см. таблицу).



а)

б)

Рис. 1. Агрегированный порошок $Y_2O_3 : Eu^{3+}$:
а – горение в карбамиде без ГМТА; б – горение
в карбамиде с добавлением ГМТА

Удельная поверхность агрегатов и условный диаметр частиц оксида иттрия с европием и оксида иттрия с висмутом и европием, формируемых методом горения

Температура термической обработки, °С	$Y_2O_3 : Eu^{3+}$		$Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$	
	Удельная поверхность, м ² /г	$d_{ср}$, нм	Удельная поверхность, м ² /г	$d_{ср}$, нм
650	7,7	102	12,6	62
900	8,0	98	12,8	61
1100	5,7	136	3,9	201
1200	4,1	191	3,1	253

На рис. 2 приведены зависимости условного диаметра частиц $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ и $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ от температуры прокаливания, полученных при использовании смеси восстановителей. С повышением температуры прокаливания в обоих случаях размеры частиц растут, а введение нитрата висмута в систему при повышении температуры прокаливания от 900 до 1200 °С приводит к полуторному росту частиц $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ по сравнению с $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, что связано, скорее всего, с большей поверхностной активностью висмутсодержащих частиц.

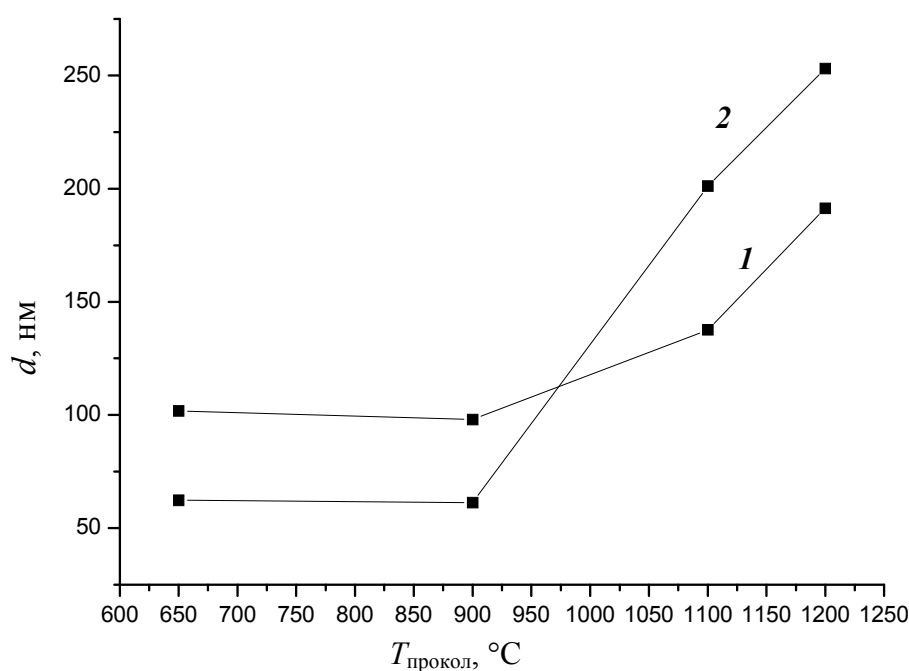


Рис. 2. Условный диаметр частиц в зависимости от температуры прокаливания при синтезе:
1 – $Y_2O_3 : Eu^{3+}$; 2 – $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$

С использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что с использованием сложного горючего в результате реакции формируются рыхлые порошки с большим количеством пустот, легко диспергируемые вручную в ступке или в шаровой мельнице (рис. 3).

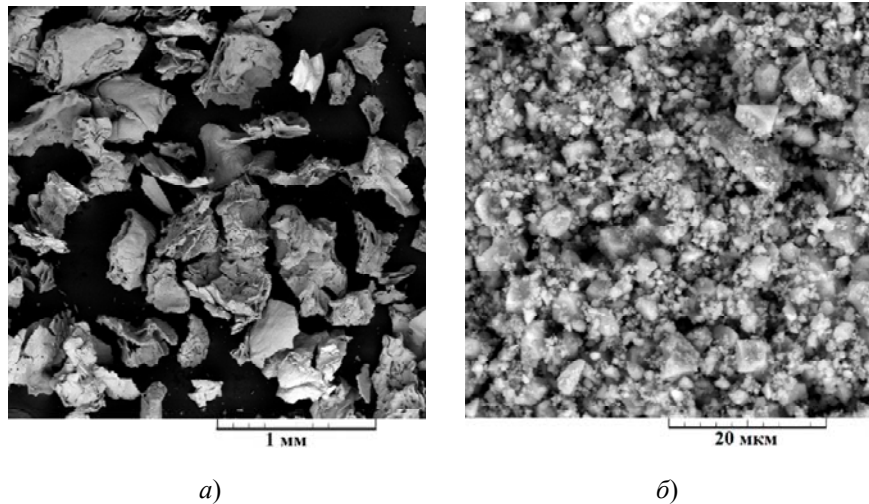


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$, полученного горением в карбамиде и ГМТА:

a – после синтеза и прокаливания при 650 °С; *б* – размолотый в ступке

Анализ ИК-спектров образцов $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, полученных прокаливанием прекурсора при температурах 650, 900, 1100 и 1200 °С, показывает (рис. 4), что полоса на 3000–3800 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп О–Н и колебаниями молекул связанной воды НОН, абсорбированной пористыми частицами оксида, присутствует во всех случаях обработки, однако при температуре прокаливания 1200 °С ее интенсивность уменьшается примерно в два раза. Полоса на 2860–2870 cm^{-1} (С–Н) при прокаливании на воздухе практически исчезает, также значительно уменьшается интенсивность полос в области 1570–1580 cm^{-1} , связанных с наличием остаточных групп карбонатов.

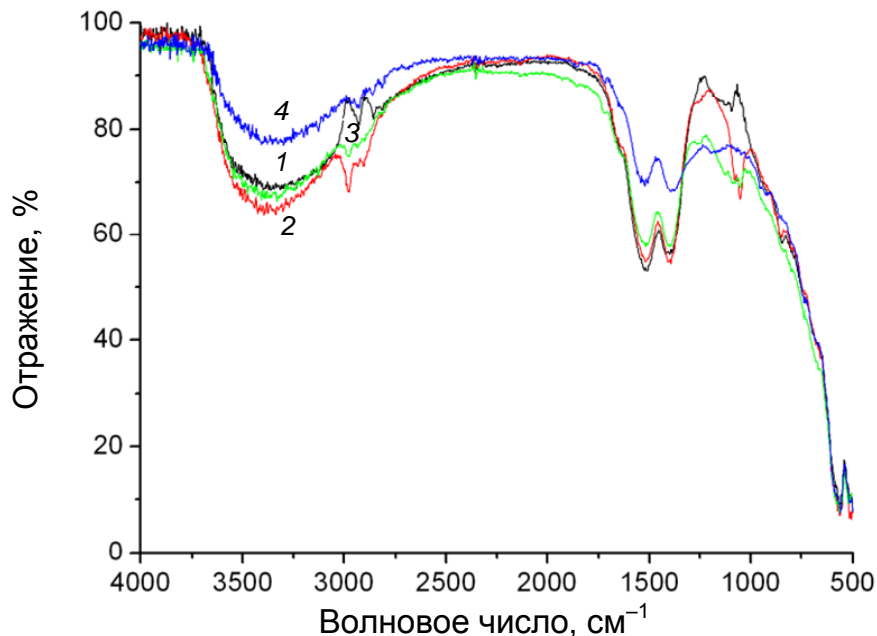


Рис. 4. ИК-спектры образцов $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, полученных при горении в карбамиде и ГМТА и прокаленных при различных температурах:

1 – 650 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С

Из рассмотрения ИК-спектров образцов $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ (рис. 5) видно, что полоса на $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями групп О–Н и колебаниями молекул связанной воды НОН, абсорбированной пористыми частицами оксида, при температуре прокаливания 1200 °C уменьшается примерно в два раза по сравнению с образцом без висмута. Полоса на $2860\text{--}2870\text{ см}^{-1}$ (С–Н) при прокаливании на воздухе практически отсутствует, также уменьшается интенсивность полос в области $1570\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, связанных с наличием остаточных групп карбонатов.

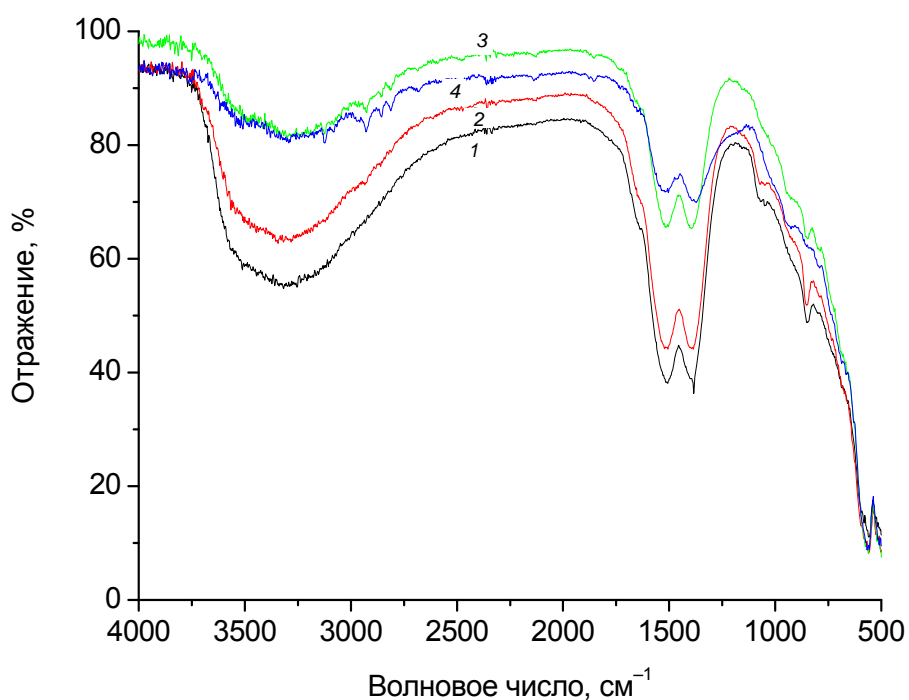


Рис. 5. ИК-спектры образцов $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$, полученных при горении в карбамиде и ГМТА и прокаленных при различных температурах:
1 – 650 °C ; 2 – 900 °C ; 3 – 1100 °C ; 4 – 1200 °C

Дополнительное введение азотнокислого висмута в состав горючей смеси и термообработка при температурах $1100\text{--}1200\text{ °C}$ позволили получить порошок оксида иттрия, солегированного ионами европия и висмута ($Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$) с меньшим содержанием гидроксида (в два раза), что уменьшает эффект тушения люминесценции и приводит к повышению ее интенсивности.

Спектры люминесценции полученных порошков приведены на рис. 6. Видно, что при возбуждении на длине волны $395,5\text{ нм}$ (фиолетовое излучение) спектр фотолюминесценции $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ демонстрирует узкую полосу с центром на 612 нм (красная область), а введение ионов Bi в структуру в качестве соактиватора ведет к увеличению интенсивности люминесценции на $15\text{--}20\%$, при этом расположение линий в спектре не изменяется.

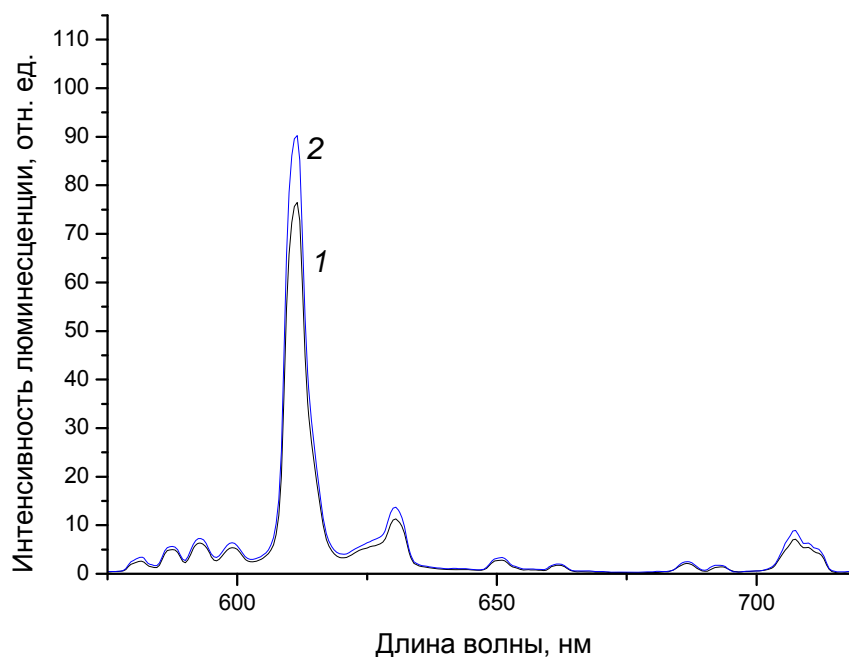


Рис. 6. Спектры люминесценции порошков:
1 – $Y_2O_3 : Eu^{3+}$; 2 – $Y_2O_3 : Eu^{3+} Bi^{3+}$, в зависимости от наличия
в решетке оксида ионов висмута при температуре 650 °С

Рентгенофазовый анализ показал наличие в обоих порошках ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$ и $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$), прокаленных при $T = 650$ °С, кристаллической монофазы оксида иттрия в соответствии с данными каталога JCPDS–1996. Других фаз в составе полученных образцов не обнаружено, что связано с малой концентрацией ионов европия и висмута в структуре.

Заключение

В результате проведенных исследований изучен метод термохимического синтеза субмикронных порошков оксида иттрия, активированных европием и солегированных висмутом, с использованием в качестве горючего смеси карбамида и ГМТА. В итоге получили порошки с удельной поверхностью $S_{уд} = 7,7–12,8$ м²/г и диаметром первичных частиц от 62 до 253 нм. Термообработка порошков после размола при температурах 900–1200 °С вызывает некоторый рост частиц $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, а введение нитрата висмута в систему приводит к полукорному увеличению их размеров, что связано с большей поверхностной энергией висмутсодержащих частиц.

Введение в состав горючей смеси азотнокислого висмута с последующей термообработкой порошков при температурах 1100–1200 °С дало возможность получения обезвоженных материалов в системе $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$, что позволило снизить эффект тушения люминесценции и повысить ее интенсивность.

Установлено, что при возбуждении порошков $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ на длине волны 395,5 нм (фиолетовое излучение) спектр фотолюминесценции демонстрирует узкую полосу с максимумом на длине волны 612 нм (красная область), а введение ионов висмута в структуру порошка в качестве соактиватора ведет к увеличению интенсивности люминесценции на 15–20 %.

Работа выполнена в рамках задания 1.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021–2025 гг. в Республике Беларусь.

Литература

1. Kitai, A. Luminescent Materials and Applications / A. Kitai. – John Wiley & Sons, Ltd., 2008. – 374 p.
2. Psuja, P. Rare-earth doped nanocrystalline phosphors for field emission displays / P. Psuja, D. Hreniak, W. Strek // Journal of Nanomaterials. – 2007. – Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/081350/ref/>. – Date of access: 07.08.12.
3. Hitz, B. Yb : Y₂O₃ Ceramic Laser Generates 4.2 W / B. Hitz // Optics Letters. – 2004. – N 6. – P. 1212–1214.
4. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия с использованием карбонатных и алкоксидных прекурсоров / А. В. Беляков [и др.] // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 17–19.
5. Mouzon, J. Synthesis of Yb : Y₂O₃ nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics / J. Mouzon. – Luleå : Luleåtekniskauniversitet, 2005. – 126 p.
6. Packiyaraj, P. Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped cubic Y₂O₃ nanophosphors / P. Packiyaraj, P. Thangadurai // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 145. – P. 997–1003.
7. Luminescent properties of Y₂O₃ : Eu synthesized by sol-gel processing / J. Zhang [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2002. – Vol. 121, N 2/3. – P. 265–268.
8. Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of Y₂O₃ : Eu³⁺ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method / G. Siddaramana Gowd [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132, N 8. – P. 2023–2029.
9. Kabir, M. Coprecipitation synthesis of nano Y₂O₃ : Eu³⁺ with different morphologies and its photoluminescence properties / M. Kabir, M. Ghahari, M. Shafiee Afarani // Ceramic International. – 2014. – Vol. 40, N 7. – P. 10877–10885.
10. Microwave assisted solvothermal preparation and photoluminescence properties of Y₂O₃ : Eu³⁺ phosphors / F.-W. Liu [et al.] // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38, N 2. – P. 1577–1584.
11. Microwave assisted synthesis of monodispersed Y₂O₃ and Y₂O₃ : Eu³⁺ particles / A. M. Khachatourian [et al.] // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, N 2. – P. 2006–2014.
12. Пермин, Д. А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Д. А. Пермин. – М., 2011. – 101 л.
13. Facile synthesis and luminescent properties of Y₂O₃ : Eu³⁺ nanophosphors via thermal decomposition of co crystallized yttrium europium propionates / W. Chen [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, N 4. – P. 3741–3745.
14. Annealing effects on the microstructure of combustion synthesized Eu³⁺ and Tb³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles / S. T. Mukherjee [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 519. – P. 9–14.
15. Optical spectroscopy of nanocrystalline, cubic Y₂O₃ : Eu³⁺ obtained via combustion synthesis / J. A. Capobianco [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Vol. 2. – P. 3203–3207.
16. Influence of dispersant on Y₂O₃ : Eu³⁺ powders synthesized by combustion method / C. Wang [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2009. – Vol. 27, N 6. – P. 879–885.

17. Chi, L. S. Synthesis of $Y_2O_3:Eu, Bi$ Red Phosphors by Homogeneous Coprecipitation and Their Photoluminescence Behaviors / L. S. Chi, R. S. Liu, B. J. Lee // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152, N 8. – P. J93–J98.
18. Park, W. J. Luminescence Efficiency for Bi, Eu doped Y_2O_3 Red Phosphors for White LEDs / W. J. Park, M. K. Jung, D. H. Yoon // SolidState Phenomena. – 2007. – Vol. 124–126. – P. 379–382.
19. Подденежный, Е. Н. Получение нанокристаллических порошков оксида иттрия, активированного ионами европия, термохимическим методом / Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойко // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2020. – № 3/4 (82, 83). – С. 34–39.
20. Штольц, А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург, 2005. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/729/28729/files/ustu336.pdf>. – Дата доступа: 07.08.2020.

Поступила 23.11.2022