

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Y_2O_3-ZnO , ЛЕГИРОВАННОЙ ИОНАМИ Eu^{3+}

© О. В. Давыдова¹, Н. Е. Дробышевская¹, Е. Н. Подденежный¹,
А. А. Бойко¹, А. В. Здравков², Н. Н. Химич^{3*}

¹ Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь

² Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

³ Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург

* E-mail: n.n.khimich@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 октября 2016 г.

С использованием окислительно-восстановительного метода горения смеси нитратов иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы (горючее) синтезированы порошки в системе оксид иттрия–оксид цинка, легированной оксидом европия. Исследованы структура, физико-химические и люминесцентные свойства образующихся частиц и керамики на их основе.

Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений [1]. Промышленностью выпускаются в основном люминесцентные порошки с микрометровым размером частиц. При этом известно, что при переходе к ультрадисперсным (субмикрометровым и наноразмерным) порошкам происходит изменение их физических и физико-химических параметров. Свойства таких систем могут заметно отличаться от свойств их более крупных аналогов из-за размерных факторов, разупорядочения структуры и поверхностных дефектов. В том числе изменяются и люминесцентные характеристики — квантовая эффективность, время жизни, механизмы передачи энергии возбуждения.

Наноразмерный $Y_2O_3:Eu^{3+}$ представляет значительный интерес для применения в полевых эмиссионных дисплеях [2, 3], скрытой цветной печати [4], а также для формирования прозрачной лазерной керамики [5–8].

В работах [9–13] установлено, что солегирование $Y_2O_3:Eu$ ионами Zn и прокаливание образцов при температурах от 1000 до 1200°C повышает интенсивность люминесценции в несколько раз.

Необходимость разработки ультрадисперсных люминофоров вызвала большое число вариантов их синтеза: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов,

гидротермальный метод и др. [14–20]. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую термическую обработку при 1100–1200°C. Существует и принципиально другой подход к синтезу ультрадисперсных оксидных люминофоров высокой степени чистоты, основанный на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих) — разновидность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Так, достаточно широко исследованы в качестве восстановителя (горючего) лимонная кислота, карбамид, углеводы (фруктоза, сахароза) [21–23]. Эти процессы привлекательны ввиду своей простоты, низкой стоимости, а также возможности применения для инициирования реакции как термической, так и СВЧ энергии. С учетом вышеизложенного разработка новых энергосберегающих способов синтеза оксидных ультрадисперсных люминофоров имеет важное научное и практическое значение.

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) осуществлялось методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления–восстановления азотнокислых

солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего. Схема процесса приведена на рис. 1. Концентрация модифицирующего оксида цинка составляла 30 мас% и была выбрана исходя из литературных данных [6]. Смешивание ингредиентов проводилось в стехиометрическом соотношении в растворе сахарозы, далее реакционная смесь выпаривалась в сушильном шкафу при температуре 125°C и выдерживалась там до формирования вспененного твердофазного прекурсора (30 мин), состоящего из гидратированного комплекса соответствующих оксидов и органических остатков. Затем прекурсор извлекали, подвергали размолу и прокаливали на воздухе при температурах 700, 900, 1100 и 1200°C.

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов использовались методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), термогравиметрического анализа (ТГА) (дериватограф Q-1500D), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществляли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием эффекта адсорбции аргона

на в жидком азоте (ИХП НАН Украины). Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения (ИФ НАНБ). Спектрально-люминесцентные исследования полученных порошков проводили при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с набором фильтров.

Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка $Y_2O_3-ZnO:Eu$ в зависимости от температуры термообработки представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что удельная поверхность порошков до 700°C практически не изменяется, а затем падает с повышением температуры прокаливания и при 1200°C уменьшается примерно в 20 раз. Это связано скорее всего вначале с удалением примесных групп (ОН, NO, CO₂) с поверхности частиц порошка, а затем с уплотнением кристаллической структуры частиц матрицы Y_2O_3-ZnO и формированием более совершенной кристаллической структуры с увеличением размера агрегатов.

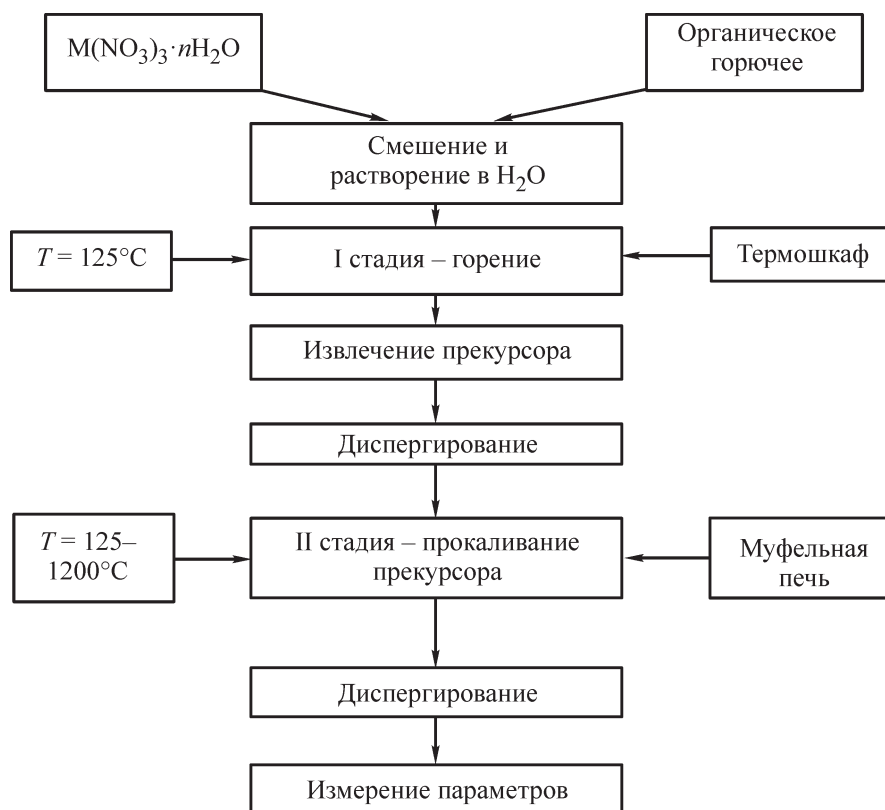


Рис. 1. Схема двухстадийного термохимического синтеза оксидных ультрадисперсных порошков (M — Y, Zn, Eu).

Таблица 1

Удельная поверхность и размеры частиц порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$, полученных методом горения в сахарозе

№ образца $Y_2O_3-ZnO:Eu$	$T, ^\circ C$	Удельная поверхность, $m^2 \cdot g^{-1}$	Условный диаметр d , нм
1	170	30.0	39
2	700	28.0	42
3	900	11.0	108
4	1100	3.5	340
5	1200	1.9	627

На кривых потери массы (ДТГ, ДТА) при горении азотнокислых солей в сахарозе можно выделить три ступени в пределах 20–400, 400–700 и 700–1000°C (рис. 2). На первом участке в температурном интервале 20–120°C происходит удаление свободной и сорбированной воды, на втором участке (150–180°C) — удаление азотнокислых остатков. Выгорание органических примесей сопровождается экзотермическим эффектом при 380–450°C — происходит процесс горения, в результате чего масса образцов резко уменьшается. При 700°C потери массы прекращаются. Формирование смешанной кристаллической фазы Y_2O_3-ZnO происходит, по-видимому, при 800°C (экзотермический пик на кривой ДТА), а завершение структурных изменений в порошке отмечено при 900–950°C.

Из рассмотрения СЭМ изображений полученных материалов (рис. 3) можно видеть, что образцы пред-

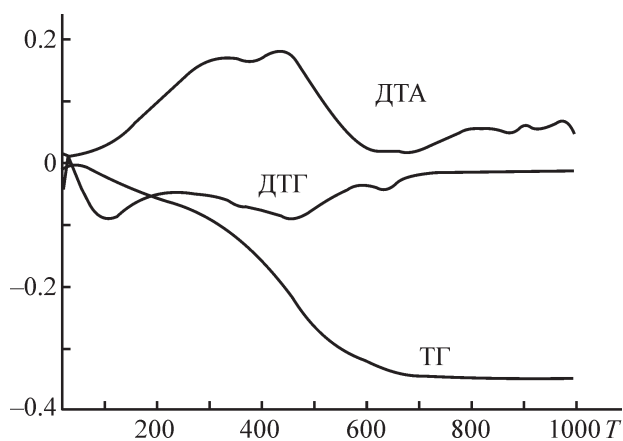


Рис. 2. Кривые ТГ (%), ДТА и ДТГ ($mWt \cdot mg^{-1}$) при термохимическом синтезе системы $Y_2O_3:Zn, Eu$ в сахарозе.

T — температура ($^\circ C$).

ставляют собой рыхлые порошки в виде агломератов от 0.1 до 5 мм с разветвленной поверхностью, они легко диспергируются в жидкостях и расплавах полимеров.

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 700–1100°C.

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие во всех случаях кристаллической фазы оксида иттрия и фазы оксида цинка в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточки № 43-1036 и 36-1451) (рис. 4).

Анализ спектров люминесценции синтезированной системы $Y_2O_3-Zn:Eu$, проведенный в сравнении с литературными данными по фотолюминесценции нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [23–25], привел к заключению, что интенсивность излучения полученных образцов при возбуждении на 467.7 нм (синяя область спектра) в значительной степени зависит от температуры обработки прекурсора. Основным пиком при возбуждении люминофора является люминесценция в области 611 нм, вызванная сверхчувствительным электрическим дипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, что характерно для наноразмерных образцов [23], а интенсивность люминесценции основного пика при обработке от 700 до 1100°C возрастает в 5 раз (рис. 5).

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, $T = 550^\circ C$). Керамика оксида иттрия-цинка была сформирована из по-

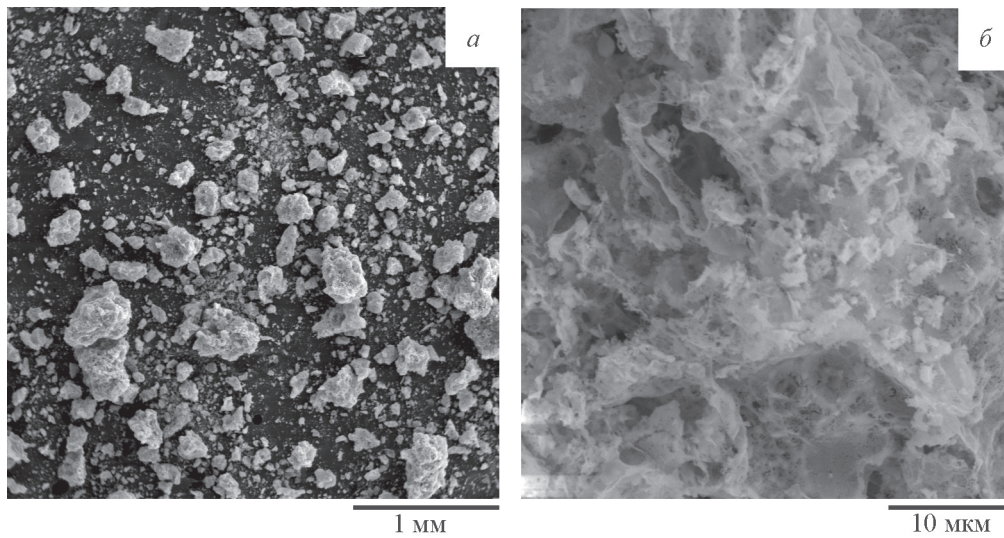


Рис. 3. СЭМ изображение образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных прокаливанием прекурсора при $1100^\circ C$ при различном увеличении.

рошков, полученных методом горения и прокаленных при температурах 700 , 900 и $1100^\circ C$ на воздухе.

При использовании для прессования керамики порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$, прокаленных при температуре $700^\circ C$, формируется полупрозрачная керамика светло-желтого цвета с размером зерна $2-3$ мкм (рис. 6), а при обработке порошков прекурсоров при температурах 900 и $1100^\circ C$ керамика получается менее плотная и непрозрачная с размером зерна $5-10$ мкм (табл. 2).

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 (световые приборы, тревожная сигнализация).

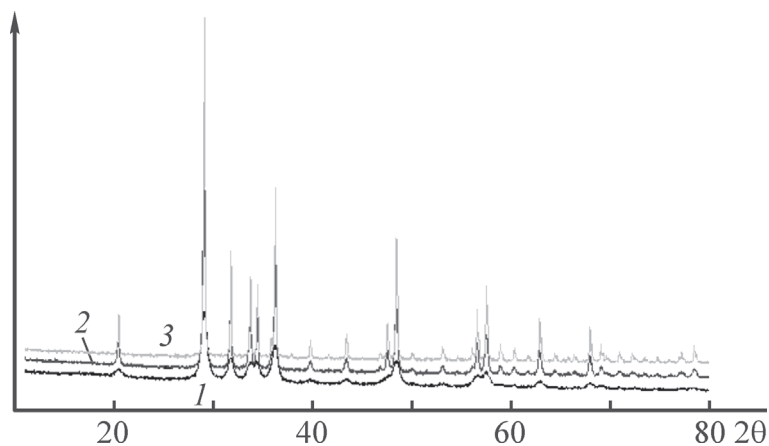


Рис. 4. Дифрактограммы смешанной кристаллической фазы оксида иттрия и фазы оксида цинка при различных температурах прокаливания.

2θ — угол Брэгга (град).

T ($^\circ C$): 1 — 700 , 2 — 900 , 3 — $1100^\circ C$; то же для рис. 5.

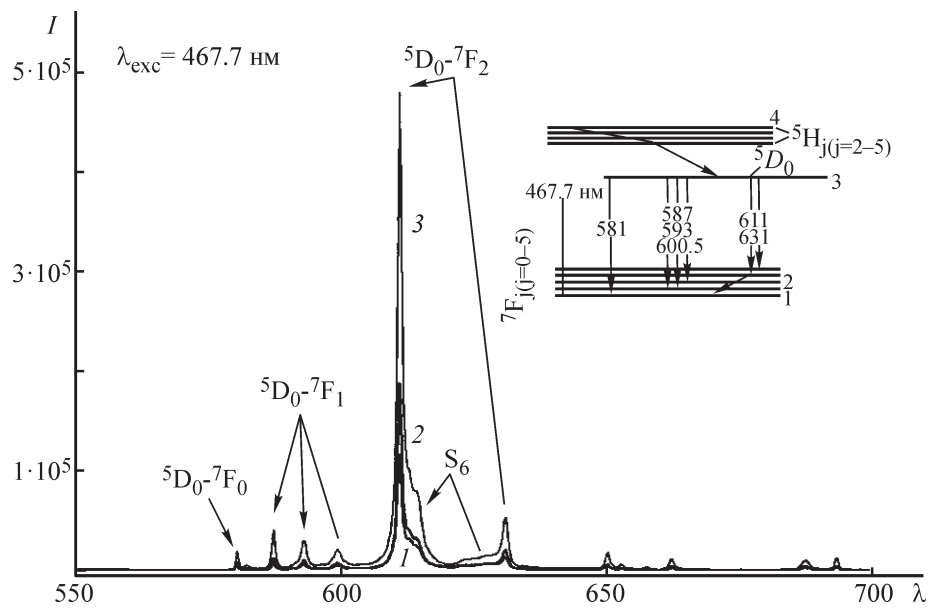


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах.

I — интенсивность (отн. ед.), λ — длина волны (нм).

Таблица 2

Формирование керамики методом горячего прессования
 Параметры формования керамики: давление 8 ГПа, $T = 550^\circ C$

№ образца $Y_2O_3-ZnO:Eu$	$T, ^\circ C$	Средний размер зерна, мкм	Результат
1	700	1–2	Полупрозрачная керамика
2	900	2–5	Непрозрачная керамика
3	1100	5–10	То же

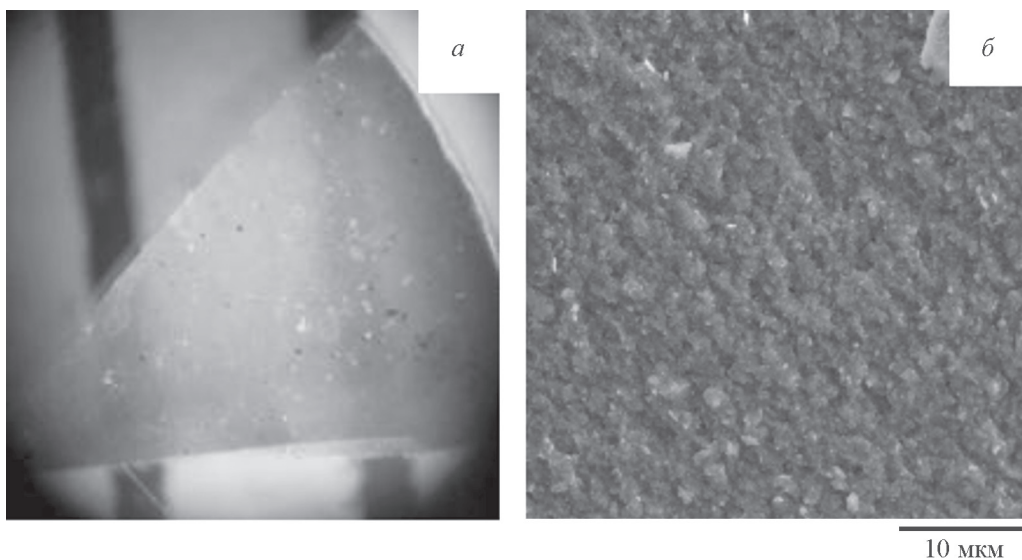


Рис. 6. Полупрозрачная композиционная керамика (образец № 1).

a — вид фрагмента полупрозрачной керамики, увеличение 200; b — СЭМ изображение скола керамики.

Выводы

1. Проведен синтез наноструктурированных порошков оксидов иттрия-цинка Y_2O_3-ZnO , допированных Eu^{3+} методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления–восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего.

2. Установлено, что с использованием сахарозы в результате реакции получают рыхлые порошки, с большим количеством пустот, размер первичных частиц составляет от 42 до 340 нм в зависимости от температуры прокаливания (от 700 до 1100°C). Измерение спектров фотолуминесценции выявило максимум в красной области спектра при возбуждении на длине волны 460.7 нм и зависимость интенсивности излучения от температуры обработки.

3. Синтезированные порошки $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ перспективны для формирования полупрозрачной керамики методом горячего прессования при пониженных температурах (500–550°C) и могут быть использованы для создания керамического преобразователя излучения синего светодиода ($\lambda_{изл} = 460$ нм) в излучение красного цвета ($\lambda_{изл} = 612$ нм).

Список литературы

- [1] *Kitai. A. Luminescent Materials and Applications.* John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 374 p.
- [2] *De Mayrinck C., Santos D. P., Ribeiro S. J. L. et al. // Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 15965–15971.
- [3] *Zhang L., Jiang D., Xi J. et al. // RSC Advanc.* 2014. N 4. P. 17648–17652.
- [4] *Anh T. K., Loc D. X., Huong T. T. et al. // Int. J. Nanotech.* 2011. V. 8. N 3–5. P. 335–346.
- [5] *Беляков А. В., Лемешев Д. О. и др. // Стекло и керамика.* 2006. № 8. С. 17–19.
- [6] *Kruk A., Wajler A., Mrózek M. et al. // Optica Applicata.* 2015. V. 45. N 4. P. 585–594.
- [7] *Sintering of Ceramics — New Emerging Techniques / Ed. by Dr. Arunachalam Lakshmanan.* Intech, Rijeka, Croatia, Jeon D. Y. 2012. 527 p.
- [8] *Stanton I. N., Belley M. D., Nguyen G. et al. // Nanoscale.* 2014. N 6. P. 5284–5288.
- [9] *Shin S. N., Kang J. H., Jeon D. Y. et al. // Sol. Stat. Commun.* 2005. N 135. P. 30–33.
- [10] *Bhavani G., Ganesan S., Selvasekarapandian S. et al. // Ionics.* 2016. V. 22. P. 581–592.
- [11] *Kumara P., Singhe V., Sharmad V. et al. // Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 5. Part B. P. 6734–6739.
- [12] *Heo S., Lee Y., Sharma S. K. et al. // Curr. Appl. Phys.* 2014. V. 14. N 11. P. 1576–1581.
- [13] *Sharma S. K., Kim D. Y. // J. Mater.Sci. & Techn.* 2016. V. 32. N 1. P. 12–16.
- [14] *Jayaramaiah J. R., Lakshminarasappa B. N., Nagabhushanaet B. M. et al. // Sensors a. Actuators B: Chem.* 2012. V. 173. P. 234–238.
- [15] *Park H., Kim Y., Ji I. et al. // J. Nanosc. a. Nanotechn.* 2014. V 14. P. 8331–8336.
- [16] *Anh T. K., Chau P. T. M., Hai N. T. Q., Minh L. Q. // J. Nanomater.* 2015. Article ID 637124. 7 p.
- [17] *Gupta A., Brahme N., Bisen D. P. // J. Lumin.* 2014. V. 155. P. 112–118.
- [18] *Huang H., Xu G. Q., Chin W. S. et al. // Nanotechn.* 2002. V. 13. N 3. P. 318–323.
- [19] *Ali A. G., Dejene B. F., Swart H. C. // Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. Article 382.
- [20] *Thirumoorthi M., Prakash J. T. J. // Superlatt. a. Microstr.* 2015. V. 85. P. 237–247.
- [21] *Liu F.-W., Hsu C.-H. // Ceram. Int.* 2012. V. 38. N 2. P. 1577–1584.
- [22] *Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. // Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. N 2. P. 1789–1795.
- [23] *Packiyaraj P., Thangadurai P. // J. Lumin.* 2014. V. 145. P. 997–1003.
- [24] *Gupta A., Brahme N., Prasad D. // J. Lumin.* 2014. V. 155. P. 112–118.
- [25] *Помелова Т. А., Баковец В. В., Корольков И. В. и др. // ФТТ.* 2014. Т. 56. № 12. С. 2410–2419.