

А. А. Бойко, д-р техн. наук
О. В. Давыдова, ст. препод., Н. Е. Дробышевская
Е. Н. Подденежный, д-р хим. наук
(ГГТУ им. П.О. Сухого, г. Гомель)

**ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩАЯ КЕРАМИКА
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДА ИТТРИЯ-ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ
ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ**

Нанокристаллические порошки оксида иттрия, легированные ионами европия ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) представляет значительный интерес для формирования прозрачной лазерной керамики [1,2].

В работе [3] установлено, что солегирование $Y_2O_3:Eu$ ионами Zn и прокаливание образцов при температурах от 1000 до 1200 °С повышает интенсивность люминесценции таких порошков в несколько раз.

Существует несколько вариантов синтеза нанокристаллических люминесцентных материалов: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов и др. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую термическую обработку при температурах 1100–1200 °С. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза оксидных люминофоров, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих) как варианта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Так, достаточно широко исследованы в качестве восстановителя (горючего) лимонная кислота, карбамид, углеводы [4].

Этот метод привлекателен ввиду своей простоты, низкой стоимости, а также возможности применения для поджига смеси как термической, так и СВЧ-энергии. Целью настоящей работы является поиск и исследование новых вариантов синтеза нанокристаллических порошков $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ и изучение возможности формирования композиционной керамики на их основе.

Получение наноструктурированных порошков оксида иттрия-цинка, легированного ионами европия $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ на основе модифицированной цинком матрицы Y_2O_3 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 литературных данных [3].

Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении в водном растворе сахарозы, далее помещали смесь в выпарительной чашке в сушильный шкаф, нагретый до температуры 125 °С и выдерживали 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 °С.



Рисунок 1 – Схема двухстадийного термохимического синтеза оксидных ультрадисперсных порошков (M – Y, Zn, Eu)

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществлялись методом Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием эффекта адсорбции аргона в жидком азоте (ИХП НАН Украины).

Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 (ИФ НАНБ). Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка $Y_2O_3-ZnO:Eu$ в соответствии с формулой [5] в зависимости от температуры прокаливания представлены в таблице 1.

Таблица 1– Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка

| № образца $Y_2O_3-ZnO:Eu$ | Температура, °С | Удельная поверхность, м ² /г | Условный диаметр, d , нм |
|---------------------------|-----------------|---|----------------------------|
| 1 | 170 | 30 | 39,76 |
| 2 | 700 | 28 | 42,60 |
| 3 | 900 | 11 | 108,44 |
| 4 | 1100 | 3,5 | 340,81 |
| 5 | 1200 | 1,9 | 627,81 |

Из рассмотрения таблицы следует, что удельная поверхность порошков до 700 °С практически не изменяется, а затем падает с повышением температуры прокаливания, и при температуре 1200 °С 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.

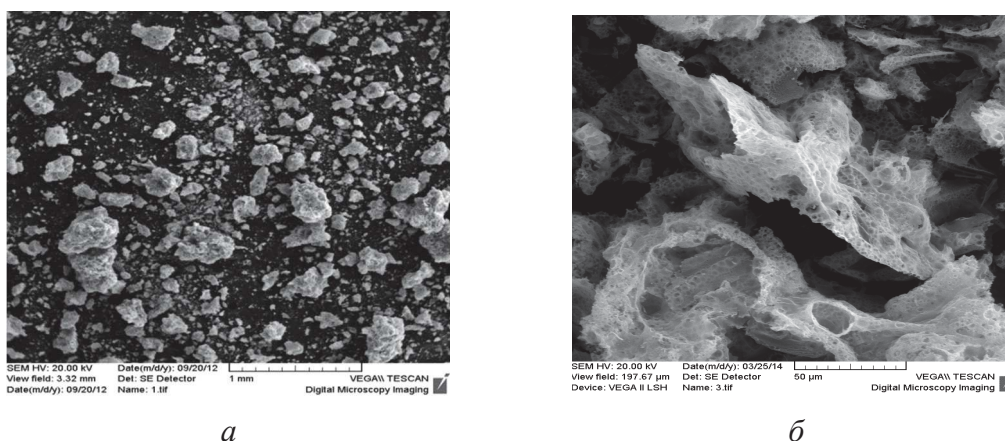


Рисунок 2 – СЭМ-изображение образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных методом горения, при различном увеличении

Из рассмотрения СЭМ-изображений полученных материалов (рис. 2) можно видеть, что образцы представляют собой рыхлые порошки в виде агломератов от 0,1 до 5 мм с разветвленной поверхностью,

состоящие из нанокристаллических частиц, сросшихся между собой и легко разделяемых механическим способом (в ступке или мельнице).

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

Анализ спектров люминесценции порошков $Y_2O_3-Zn:Eu$ проведенный в сравнении с литературными данными по фотолюминесценции нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [9] 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 на 612 нм, вызванная сверхчувствительным электрическим дипольным переходом $^5D_0-^7F_2$, что характерно для наноразмерных образцов, а интенсивность люминесценции основного пика при обработке от 700 до 1100 °С возрастает в пять раз (рис. 3).

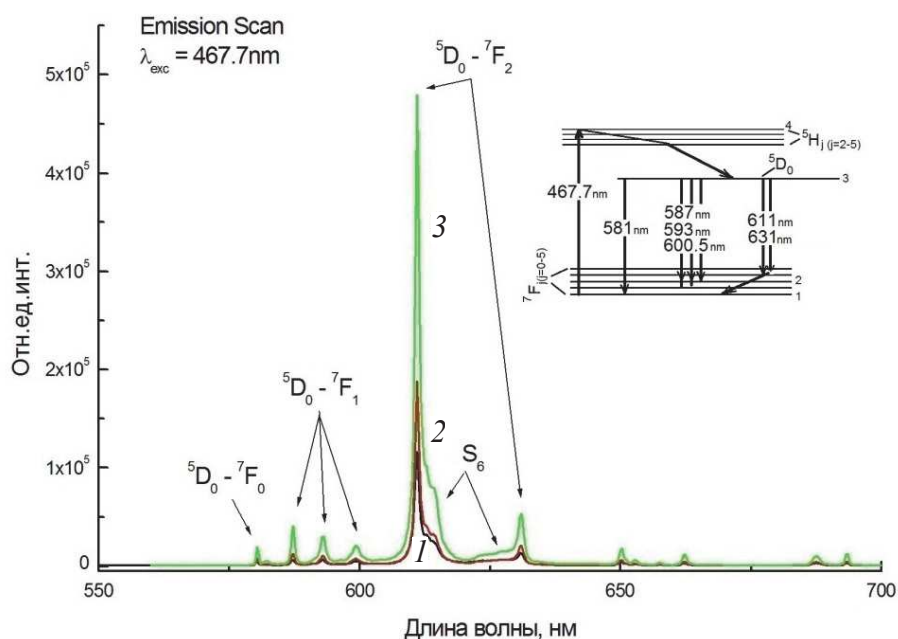


Рисунок 3 – Спектры люминесценции образцов $Y_2O_3-ZnO:Eu$, полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах: 1 – 700°С, 2 – 900°С, 3 – 1100°С

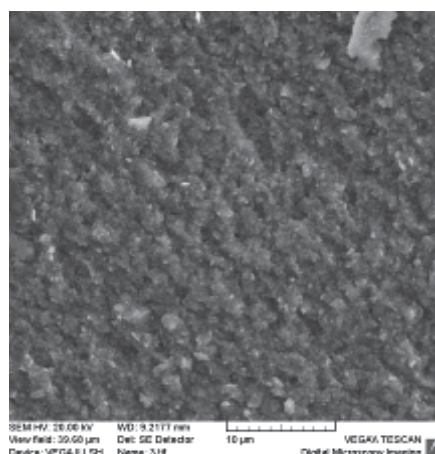
С использованием синтезированных ультрадисперсных порошков были проведены эксперименты по формированию керамики с применением техники сверхвысоких давлений и горячего прессования ($P = 8$ ГПа, $T = 550$ °С).

Керамика оксида иттрия-цинка была сформирована из порошков, размолотых с помощью планетарной мельницы Pulverizette-5 и прокаленных при температурах 700, 900 и 1100 °С на воздухе.

При использовании для прессования керамики порошков Y_2O_3 - $ZnO:Eu$, прокаленных при температуре 700 °С формируется полупрозрачная керамика светло-желтого цвета с размером зерна 2–3 мкм (рисунок 4), а при обработке порошков прекурсоров при температурах 900 и 1100 °С керамика получается менее плотная и непрозрачная с размером зерна 5–10 мкм (таблица 2).

Таблица 2 – Формирование керамики методом горячего прессования

| № образца – $ZnO:Eu$ | T , °С | Параметры формования керамики | Средний размер зерна, мкм | Результат |
|-------------------------|----------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °С | –2 мкм | Полупрозрачная керамика |
| | | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °С | –5 мкм | Непрозрачная керамика |
| | | Давление 8 ГПа, $T = 550$ °С | –10 мкм | Непрозрачная керамика |



a

б

Рисунок 4 – Полупрозрачная композиционная керамика.

a – вид фрагмента полупрозрачной керамики (обр. №1). Ув.200^x;

б – СЭМ – изображение скола керамики (обр. №1)

Полученная керамика демонстрирует излучение фотolumинесценции в красной области (основной пик люминесценции – 610 нм) при возбуждении на длине волны 468 нм.

Такая керамика может быть перспективна в качестве материала твердотельных фотolumинесцентных преобразователей излучения

синего светодиода в красную область спектра и может являться основой светильников красного цвета излучения (световые приборы, тревожная сигнализация).

Проведен синтез нанокристаллических порошков оксида иттрия-цинка $Y_2O_3-ZnO:Eu^{3+}$ методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего.

Установлено, что в результате реакции получают рыхлые агломерированные порошки, а размеры нанокристаллических первичных частиц составляют от 60,0 нм до 0,1 мкм в зависимости от температуры прокаливания (от 700 до 1100 °С).

Измерение спектров фотолюминесценции выявило максимум в красной области спектра при возбуждении на длине волны 460,7 нм и зависимость интенсивности излучения от температуры обработки.

Литература

1. 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.

2. Cathodoluminescence change of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by incorporation of Zn ions / S.N. Shin [et al.] // Solid state comm. – 2005. – №135. – P.30.

3. Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor / J. R. Jayaramaiah [et al.] // Sensors and Actuators B: Chem. – 2012. – Vol. 173. – P. 234.

4. Synthesis and characterization of $Eu:Y_2O_3$ nanoparticles / H. Huang [et al.] // Nanotechnology. – 2002. – Vol. 13, № 3. – P. 318.

5. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег. – М.: Мир, 1970. – 407 с.